



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STAVEBNÍ**

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

**ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ**

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

**STUDIUM MIKROSTRUKTURY AUTOKLÁVOVANÉHO  
PÓROBETONU S VYUŽITÍM DRUHOTNÝCH SUROVIN**

STUDY OF MICROSTRUCTURE OF AUTOCLAVED AERATED CONCRETE WITH USING  
OF SECONDARY RAW MATERIALS

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

DIPLOMA THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Jana Húšťavová**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**doc. Ing. KAREL KULÍSEK, CSc.**

**BRNO 2018**



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

## FAKULTA STAVEBNÍ

<b>Studijní program</b>	N3607 Stavební inženýrství
<b>Typ studijního programu</b>	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
<b>Studijní obor</b>	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
<b>Pracoviště</b>	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

<b>Student</b>	Bc. Jana Húšťavová
<b>Název</b>	Studium mikrostruktury autoklávovaného pórobetonu s využitím druhotných surovin
<b>Vedoucí práce</b>	doc. Ing. Karel Kulísek, CSc.
<b>Datum zadání</b>	31. 3. 2017
<b>Datum odevzdání</b>	12. 1. 2018

V Brně dne 31. 3. 2017

---

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA  
Vedoucí ústavu

---

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA  
Děkan Fakulty stavební VUT

## PODKLADY A LITERATURA

Drochytka, R. et al.: Pórobeton. Brno: VUTIUM, 1999 Taylor H.F.W., Cement chemistry, 2nd edition, Thomas Telford edition, 1997

Brandštetr, J.: Tuhé zbytky fluidního spalování uhlí jako efektivní pojivo. ChemPoint 2011

Lach, V., Daňková, M.: Mikrostruktura stavebních látek, VUT v Brně, 1991 Fečko, P. et al.: Popílky. VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2003

Výzkumné zprávy a protokoly ústavu THD, příspěvky ze sborníků konferencí, odborné články v časopisech, technické normy

## ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Práce se bude věnovat možnosti využití druhotných surovin v technologii pískového autoklávovaného pórobetonu. Pozornost bude věnována náhradě křemičité složky i využitelnosti fluidních popelovin jako komplexní suroviny s obsahem křemičité, pojivové i síranové složky.

Cílem diplomové práce bude navrhnout optimální surovinové složení a autoklávovací režim pro technologii pískového pórobetonu, připraveného s využitím druhotných surovin. Pozornost bude věnována mikrostruktuře výsledného kalciumhydrosilikátu, fázovému složení, především obsahu tobermoritu a jeho morfologii po hydrotermálním procesu.

1. Proveďte rešerši dostupné tuzemské i zahraniční odborné literatury věnující se podmínkám vzniku tobermoritických fází. Zaměřte se na význam molárního poměru  $\text{CaO/SiO}_2$  v surovinové směsi, mineralogie jejich složek, rozpustnosti křemičitých látek, parametrů hydrotermálních podmínek a probíhajících reakcí.

2. Na základě informací z literatury zvolte vhodné vstupní suroviny, především druhotné suroviny a definujte jejich základní vlastnosti. Navrhněte metodiku experimentálního ověření vlivu vybraných surovin autoklávovacího režimu na mikrostrukturu pórobetonové hmoty.

3. Experimentálně proveďte laboratorní přípravu vzorků z navržených surovinových směsí a tyto vystavte hydrotermálnímu ošetření. Autoklávované vzorky podrobte rozborům mikrostruktury.

4. Na základě vyhodnocení provedených zkoušek navrhněte vhodné surovinové složení a autoklávovací režimy pro technologii pískového pórobetonu s využitím druhotných surovin.

## STRUKTURA DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).

2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

---

doc. Ing. Karel Kulísek, CSc.  
Vedoucí diplomové práce

## ABSTRAKT

Autoklávovaný pórobeton je využívaným stavebním materiálem, zejména pro jeho tepelně izolační vlastnosti. Během autoklávování dochází v mikrostruktuře pórobetonu ke vzniku krystalických CSH fází, především tobermoritu. Vstupními látkami jsou oxid vápenatý a oxid křemičitý. Mimo běžně používané suroviny, je možné pro výrobu použít suroviny druhotné, bohaté na oxid křemičitý. Využití druhotných surovin dává příležitost, aby stavební průmysl byl ekologičtější k životnímu prostředí. Dalším přínosem je snížení finančních nákladů. V práci je zkoumán vliv jednotlivých druhotných surovin na mikrostrukturu. Byl použit vysokoteplotní popílek, fluidní popílek, škvára, mleté obalové sklo a zeolit. Suroviny byly míchány s nehašeným vápnem v molárním poměru oxidu vápenatého k oxidu křemičitému 0,73 a 1,0. Pro syntézu tobermoritu v laboratorních podmínkách bylo využito autoklávovacích kapslí. Autoklávování probíhalo při teplotách 170 a 190 °C s hydrotermální výdrží 4, 8 a 16 hodin. Nejvýznamnější vliv na mikrostrukturu vykázal vysokoteplotní popílek, naopak největší vliv na mechanické vlastnosti, je připisováno mletému obalovému sklu.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Autoklávovaný pórobeton, druhotné suroviny, kalciumhydrosilikáty, tobermorit, portlandit, křemen, teplota autoklávování, doba autoklávování, molární poměr, křemičitý písek, fluidní popílek, vysokoteplotní popílek, škvára, mleté sklo, zeolit, rentgenová difrakční analýza

## ABSTRACT

Autoclaved aerated concrete is a used building material, especially for its thermal insulating properties. During autoclaving, an aerated concrete microstructure produces crystalline CSH phases, primarily tobermorite. The ingoing substances are calcium oxide and silica. In addition to commonly used raw materials, secondary raw materials rich in silicon dioxide can be used for production. The use of secondary raw materials gives the opportunity for the construction industry to be more environmentally friendly. Another benefit is the reduction of financial costs. The work explores the influence of individual secondary raw materials on the microstructure. High-temperature fly ash, fluid fly ash, cinder, ground glass and zeolite were used. The raw materials were mixed with unalloyed lime at a molar ratio of calcium oxide to silicon dioxide of 0.73 and 1.0. Autoclaving capsules were used to synthesize tobermorite under laboratory conditions. Autoclave was performed at 170 °C and 190 °C with hydrothermal durations of 4, 8 and 16 hours. The most important influence on the microstructure was high-temperature fly ash, on the contrary, the greatest influence on the mechanical properties is attributed to the ground glass.

## KEYWORDS

Autoclaved aerated concrete, secondary raw materials, calcium hydrosilicates, tobermorite, portlandite, quartz, autoclaving temperature, autoclave period, molar ratio, silica sand, coal fly ash, High-temperature fly ash, cinder, ground glass, zeolite, X-ray diffraction analysis

## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP**

Bc. Jana Húšťavová *Studium mikrostruktury autoklávovaného pórobetonu s využitím druhotných surovin*. Brno, 2017. 101 s., 0 s. příl. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce doc. Ing. Karel Kulísek, CSc.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 11. 1. 2018

---

Bc. Jana Húšťavová  
autor práce

## **PODĚKOVÁNÍ**

Ráda bych na tomto místě poděkovala svému vedoucímu práce doc. Ing. Karlu Kulískovi, CSc. za poskytnutou příležitost spolupráce, za jeho cenné rady a vedení. Mé poděkování patří také Ing. Vítovi Černému Ph.D. za pomoc a konzultace během celého výzkumu, dále Ing. Lence Mészárosové Ph.D. a Ing. Šárce Keprtové Ph.D. za jejich ochotu a čas se mnou strávený ve výzkumném centru AdMaS.

Diplomová práce byla vytvořena s využitím infrastruktury Centra AdMaS při řešení projektu GA17-14198S „Kinetika tvorby mikrostruktury silikátů v závislosti na hydrotermálních podmínkách a typu vstupních surovin“, podporovaného Grantovou agenturou České republiky.

# OBSAH

ÚVOD .....	11
TEORETICKÁ ČÁST .....	12
<b>1 PÓROBETON .....</b>	<b>12</b>
1.1 OBECNĚ .....	12
1.2 TECHNOLOGIE VÝROBY .....	12
<b>2 DRUHOTNÉ SUROVINY .....</b>	<b>13</b>
2.1 VYSOKOTEPLTNÍ POPÍLEK .....	13
2.2 FLUIDNÍ POPÍLEK .....	14
2.3 ŠKVÁRA .....	15
2.4 SKELNÝ RECYKLÁT .....	15
2.5 VYSOKOPECNÍ STRUSKA .....	16
2.6 SLÉVÁRENSKÉ PÍSKY .....	16
2.7 KALCINOVANÝ MRAMOROVÝ PRACH .....	16
<b>3 MIKROSTRUKTURA AUTOKLÁVOVANÉHO PÓROBETONU .....</b>	<b>17</b>
3.1 HYDROTERMÁLNÍ REAKCE .....	17
3.2 PODMÍNKY TVORBY CHS FÁZÍ .....	17
3.2.1 Dosud popsané fáze hydrotermálně zpracovaných směsí vápna a křemene .....	18
3.2.2 Molární poměr CaO a SiO <sub>2</sub> .....	21
3.2.3 Vliv hliníku na tvorbu CSH a CASH fáze .....	22
3.2.4 Tobermorit .....	22
3.3 TERMODYNAMIKA AUTOKLÁVOVÁNÍ .....	25
<b>CÍL PRÁCE .....</b>	<b>28</b>
<b>METODIKA .....</b>	<b>29</b>
<b>4 ETAPA 1 – VSTUPNÍ SUROVINY .....</b>	<b>34</b>
VSTUPNÍ SUROVINY .....	34
4.1.1 Chemické složení .....	34
4.1.2 Reaktivita vápna .....	35
4.1.3 Měrná hmotnost .....	35
4.1.4 Měrný povrch – permeabilní metoda dle Blaina .....	35
4.1.5 Laserová difrakční analýza .....	36
4.1.6 Nasákavost .....	36
4.2 VÝSLEDKY ROZBORU SUROVIN .....	36
<b>5 ETAPA 2 – NÁVRH RECEPTUR, PŘÍPRAVA TĚLES, STUDIE MIKROSTRUKTURY .....</b>	<b>40</b>
5.1 NÁVRH RECEPTUR .....	41
5.2 PŘÍPRAVA TĚLES .....	41



5.3	AUTOKLÁVOVÁNÍ.....	42
5.4	STANOVENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ.....	44
5.5	STUDIUM MIKROSTRUKTURY .....	47
5.5.1	Vápno + Písek.....	49
5.5.2	Vápno + fluidní popílek.....	52
5.5.3	Vápno + Vysokoteplotní popílek.....	55
5.5.4	Vápno + Škvára .....	58
5.5.5	Vápno + Sklo .....	61
5.5.6	Vápno + Zeolit.....	64
5.6	VYHODNOCENÍ DRUHÉ ETAPY .....	67
<b>6</b>	<b>ETAPA 3 – NÁVRH RECEPTUR S HLINÍKEM, PŘÍPRAVA TĚLES, STUDIE MIKROSTRUKTURY .....</b>	<b>69</b>
6.1	PŘÍPRAVA PÓROBETONOVÝCH TĚLES .....	70
6.2	STUDIUM MIKROSTRUKTURY .....	70
6.2.1	Vápno + písek + Al.....	71
6.2.2	Vápno + fluidní popílek + Al .....	72
6.2.3	Vápno + vysokoteplotní popílek + Al .....	73
6.2.4	Vápno + škvára + Al.....	74
6.2.5	Vápno + sklo + Al .....	75
6.2.6	Vápno + zeolit + Al .....	76
6.3	DISTRIBUCE PÓRŮ .....	77
6.4	VYHODNOCENÍ TŘETÍ ETAPY .....	80
<b>7</b>	<b>ETAPA 4 – SHRNUÍ VÝSLEDKŮ.....</b>	<b>81</b>
7.1	VLIV POMĚRU C/S.....	81
7.1.1	Vliv poměru C/S na mechanické vlastnosti.....	81
7.1.2	Vliv poměru C/S na mikrostrukturu .....	81
7.2	VLIV TEPLoty A DOBY AUTOKLÁVOVÁNÍ .....	82
7.2.1	Vliv režimu autoklávování na mechanické vlastnosti .....	82
7.2.2	Vliv režimu autoklávování na mikrostrukturu.....	83
7.3	VLIV KŘEMIČITÉ SLOŽKY .....	84
7.4	VLIV HLINÍKOVÉHO PRÁŠKU .....	87
7.5	SHRNUÍ.....	87
7.5.1	Návrh surovinového složení výsledného pórobetonu.....	88
	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>91</b>
	<b>Zdroje .....</b>	<b>93</b>
	<b>Seznam obrázků .....</b>	<b>97</b>

<b>Seznam tabulek.....</b>	<b>98</b>
<b>Seznam grafů .....</b>	<b>98</b>
<b>Seznam XRD.....</b>	<b>99</b>
<b>Seznam zkratk a symbolů .....</b>	<b>100</b>

## ÚVOD

V současné době je v mnoha stavebních odvětvích zkoumána využitelnost druhotných surovin. Tento trend je dnes na vzestupu jednak kvůli snaze o co nejmenší ekologickou stopu, ale také z hlediska ekonomického. Cena primárních zdrojů neustále stoupá zejména tím, že jejich dostupnost je v rámci EU čím dál více omezena. Jeden ze sledovaných ekologických problémů je množství CO<sub>2</sub> vyprodukovaného při výrobě primárních surovin jako je například cement. Částečná náhrada cementu jinou surovinou je dnes běžná praxe. Tato náhrada je ovšem omezena pucolanitou a chemickým složením druhotné suroviny.

Druhotné suroviny využívané ve stavebním průmyslu jsou nejčastěji odpadní materiály vznikající při spalování pevných látek. Tyto jsou pak hromaděny na skládkách, což má negativní dopad na okolní životní prostředí. Neustále se hledají nové možnosti, jak tyto materiály využít ve stavebnictví tak, aby se snížily náklady na výrobu, tím i cena výchozího produktu, ale zároveň, aby nedošlo ke zhoršení vlastností výrobku.

Co se týče výroby autoklávovaného pórobetonu, zde má uplatnění křemičitých druhotných surovin velký potenciál. Surovina může fungovat jak na bázi pojiva, tak na bázi plniva. Náhrada písku křemičitou složkou může zlepšit tepelně izolační vlastnosti výsledného produktu, pevnosti nebo naopak může působit negativně. Tyto vlastnosti vychází z fázového složení mikrostruktury pórobetonu a ze změn morfologie. Zkoumání změn v mikrostruktuře pórobetonu s náhradou písku druhotnou surovinou bude jedno z hlavních témat této práce.

Tato práce navazuje na diplomovou práci **Vliv technologie výroby popílkového pórobetonu na vznik tobermoritických fází** (Fleischhacker, 2016).

# TEORETICKÁ ČÁST

## 1 PÓROBETON

### 1.1 OBECNĚ

Pórobeton se řadí mezi lehké stavební materiály. Vzhledem k neustálé snaze snížit celkové energetické nároky budov, je pórobeton hojně využívaným stavebním materiálem. Pórobeton získává svou pevnost až během autoklávování, tedy podrobením hydrotermální reakci. Díky hydrotermálním podmínkám může autoklávovaný pórobeton zlepšit své vlastnosti v tak krátkém čase (oproti cementovému betonu), protože s rostoucí teplotou a dobou procesu autoklávování vzroste rozpustnost křemičitého materiálu. To způsobuje, že agregát začne fungovat jako pojivo.[1]

Díky hydrotermální reakci při působení vysokotlaké páry se stává hydrát křemičitanu vápenatého krystalickým tobermoritem, což pak zvyšuje mechanickou pevnost pórobetonu. Výsledný materiál se nazývá autoklávovaný pórobeton. S kontinuálním autoklávováním se tobermorit postupně přeměňuje na xonotlit, což je nález, který naznačuje, že špatné vytvrzování v autoklávu může poškodit vlastnosti autoklávovaného pórobetonu.[2][3]

### 1.2 TECHNOLOGIE VÝROBY

Autoklávovaný pórobeton je vyroben z křemičitého písku, vápna, cementu a síranu vápenatého se stopovým množstvím hliníkového prášku jako činidla tvořící póry. Obvykle se přidává ještě přerostový kal. Tyto komponenty jsou homogenizovány s vysokým obsahem vody na tekutou kaši a jsou odlívány do forem tak, aby hmota měla prostor k nárůstu a tvorbě pórové struktury. Proces odlívání a zrání probíhá při atmosférickém tlaku. Poté jsou jednotlivé bloky autoklávovány při teplotě do 200 °C a pod tlakem nasycené vodní páry po dobu několika hodin. Teplota a celková výdrž autoklávování se může lišit dle technologického procesu výroby jednotlivých výrobních závodů.[1][3][4]

Složení a způsob vytvrzování ovlivňují mikrostrukturu a tím i mechanické a fyzikální vlastnosti pórobetonu.[5]

Některé dostupné zdroje klasifikují porézní systém pórobetonu do následujících kategorií:

- I. Vzduchové póry,
- II. Makropóry vzniklé v důsledku expanze hmoty způsobené provzdušněním a mikropóry,
- III. Mikrokapiláry (< 50 nm) a makrokapiláry (50 nm – 50 mm).

Vzhledem k tomu, že systém rozložení pórů zůstává téměř totožný, jsou změny vlastností pórobetonu dány změnou v mikrostruktuře hydratačních produktů na rozhraní mezi nultou fází.[5]

## 2 DRUHOTNÉ SUROVINY

V posledních letech je věnována pozornost přípravě pórobetonu s přídavkem pucolánového křemičitého materiálu, jako je oxid křemičitý, popílek, struska, a to díky ekonomickému využívání přirozeně se vyskytujících surovin, recyklaci odpadních materiálů a úspoře energie.[4]

Doposud byly zkoumány vztahy hydrotermální reakce při syntéze tobermoritu a dalších CSH fází s použitím vysoce čistých primárních surovin, jako je nehašené vápno a křemičitý písek. V současné době je získávání těchto surovin stále obtížnější v důsledku postupného vyčerpávání kvalitních zemních minerálů. To vede jednak k prodražení surovin, ale také k nutnosti recyklace a opětovného využití různých odpadních materiálů. [15]

### 2.1 VYSOKOTEPLTNÍ POPÍLEK

Vysokoteplotní popílek je jedním z tuhých odpadů vznikající z uhlého spalování v tepelných elektrárnách. V současné době bylo ve světě vyrobeno asi 800 milionů tun popílku ze spalování uhlí [6]. V České Republice se vyprodukuje ročně kolem 10 milionů tun popílku [30]. Popílek se získává mechanickým, nebo elektrostatickým odlučováním nejjemnější frakce pevných částic obsažených v kouřovém plynu [7]. Vysokoteplotní popílek je dnes známým náhradním materiálem, pojivem, nebo plnivem pro výrobu betonu. Velké množství popílku je využíváno jako náhrada cementu nebo jako minerální příměs [4].

Rozdíl mezi pískovým a popílkovým pórobetonem je zejména v jejich tepelné vodivosti, což je způsobeno fázovým složením výchozích materiálů. Písek má krystalickou strukturu, naproti tomu vysokoteplotní popílek obsahuje převážně skelnou fázi, jejíž obsah představuje 30–80 %. To je hlavním důvodem rozdílných vlastností pórobetonu [1]. Aby mohl být popílek využit do pórobetonu, měl by obsahovat minimálně 45 %  $\text{SiO}_2$  [3]. Právě díky obsahu skelné fáze lze pozorovat jiné fázové složení tobermoritu jakožto vláken, nebo gel CSH jako hydrogranáty, což je způsobeno vysokým obsahem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v popílku. V pískovém pórobetonu lze pozorovat tobermorit pouze ve formě destiček, které mají vyšší hustotu [1]. Dalším důležitým minerálem, obsaženým v popílku, který se účastní hydrotermální reakce, je mullit. Obsah mullitu v popílcích může být až 15 % [3].

Některé výzkumy ukazují, že struktura popílkového pórobetonu je relativně více homogenní. Důvodem je pucolánová reakce mezi popílkem a hydroxidem vápenatým za vzniku CSH. Popílek napomáhá zjemnění pórové struktury. Přítomnost popílku snižuje

kapilární poréznost. A to tak, že dojde k nárůstu počtu nukleačních míst, díky kterým CSH rychleji hydratuje na povrchu zrn popílku, tím dojde k rozpojení kapilár.[5]

## **2.2 FLUIDNÍ POPÍLEK**

Fluidní popílek je vedlejším produktem spalovacího procesu spalovacího kotle s cirkulačním fluidním ložem s přídavkem mletého vápence. Ten se přidává jako metoda odsíření spalin. Teplota spalování uhlí je 800–900 °C. Vzhledem k rozdílům ve spalovacích procesech má fluidní popílek nestabilní mineralogické složení, chemické složení a morfologii. Proto jeho využití není snadné, a je zapotřebí tyto vlastnosti neustále sledovat.[8]

Díky přídavku vápence obsahuje značné množství CaO, proto je oblast využití popílku omezena z hlediska objemové nestability (vápenaté rozpínání). Dále obsahuje krystalický SiO<sub>2</sub>, ale hlavní reaktivní složkou ve fluidním popílku jsou hlinitokřemičitany.[8]

Fluidní popílek lze využít jako agregát v pórobetonu v různých náhradách za křemičitý písek. Z některých provedených výzkumů bylo zjištěno, že popílek může jednak napomáhat snížení objemové hmotnosti pórobetonu, ale dokonce při 25% až 50% náhradě může mít příznivý vliv na zvýšení výsledné pevnosti. Dle Kurama a spol. náhrada fluidním popílkem snižuje hodnotu tepelné vodivosti. Fluidní popílek se skládá z krystalických fází a z fáze skelné (křemene a hematitu) a spinelové skupiny. Skelná fáze v popílku představuje pucolánovou vlastnost materiálu.[4]

### **Vliv fluidního popílku na mikrostrukturu a vlastnosti pórobetonu**

Kurama a spol. pozorovali v mikrostruktuře pórobetonu tenké vrstvy krystalu tobermoritu, které vedly ke zvýšení pevností popílkového pórobetonu. Mikrostruktura byla pórovitější, tudíž došlo ke snížení objemové hmotnosti. Ovšem při náhradě 100 % písku fluidním popílkem došlo k razantnímu snížení pevností, což je dáno zvýšenou porozitou matrice. Mikropóry jsou rozloženy kolem povrchu zrn popílku, což může být hlavní příčinou snižování pevnosti v tlaku se stoupajícím poměrem náhrady křemičitého písku fluidním popílkem.[4]

Z výše uvedeného vyplývá, že vhodná náhrada křemičitého písku fluidním popílkem bude ideální kolem 25 %, a maximální do 50 %.

## **Fluidní ložový popílek**

Využití ložových popílků je ovšem omezené, díky relativně vyššímu obsahu nespáleného uhlí a rozdílným strukturním vlastnostem ve srovnání s popílkem vysokoteplotním. Nicméně obsažené uhlí v ložovém popílku je možné oddělit, a to metodami s použitím nízkých nákladů, jako je separace uhelných částic pomocí gravitace. Vhodným mletím lze pucolánovou aktivitu fluidního ložového popílku zlepšit.[4]

## **2.3 ŠKVÁRA**

Škvára je anorganický odpad, který vzniká při spalování černého uhlí v loži kotle. Tento produkt může být cenným zdrojem jakožto alternativa agregátů do betonu. Použití škváry je důležité nejen z důvodu finančních úspor, ale také z důvodu neustálého poklesu přírodních zdrojů agregátů. Dalším důvodem je oblast životního prostředí vyplývající z jeho ochrany a snížení počtu skládek. Důležitým faktorem škváry je vysoký obsah oxidu křemičitého. Tato surovina je charakterizována velkou nehomogenitou a možností obsahu škodlivin. Studie o mineralogickém složení škváry přinesly informace, že kromě skelné fáze, obsahuje škvára také mullit, anortit, melilit, vápenné jílové horniny, magnetit a sádrovec. Jako škodlivé složky pak lze považovat obsažené zbytky nespáleného uhlí a sloučeniny síry. Tyto škodliviny mohou způsobit například změny objemu betonu. Přípustný obsah  $\text{SO}_3$  se uvádí jako maximum 3 %, v případě, že má být škvára využita jako agregát do betonu.[9]

Existuje zatím málo studií, které by popisovaly využití škváry jakožto druhotné suroviny. Využití škváry jako náhrada křemičité složky do pórobetonu je ještě méně probádanou oblastí. V tomto směru má škvára vysoký potenciál a je třeba se této možnosti více věnovat.

## **2.4 SKELNÝ RECYKLÁT**

V mnoha zemích po celém světě čelí ekologické výzvě nakládání s odpadním sklem na skládkách. Zabudování odpadního skla do stavebních materiálů snižuje ekologickou stopu. Již desítky let se zkoumá využití drceného skla jakožto stavebního materiálu, a přesto, že je jeho uplatnění široké, má i své bariéry využití. Jednou zásadní překážkou je využití skla jako jemný agregát do betonu, díky expanzním alkalickokřemičitým reakcím. Mleté odpadní sklo má vysoký potenciál jako agregát ve stavebních materiálech ve formě lehkého kameniva z pěnového skla, ale také jako plnivo v podobě jemně mletého materiálu [10]. Nejběžnějším typem obalových a plochých skel, je křemičité sodnovápenaté sklo ( $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ). Takové sklo pak obsahuje přibližně 70 %  $\text{SiO}_2$ , 0,6 – 2,0  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 13-15  $\text{Na}_2\text{O}$ . Barevná obalová skla poté mohou obsahovat vyšší množství barvicích oxidů, jako je například oxid železitý.[31]

Jemně mleté sklo vykazuje pucolánovou reakci, spotřebovává portlandit za vzniku CSH fází, které obalují reakční okraj skleněných zrn, a snižuje hladinu monosulfátu. Díky

této vlastnosti jemného skla, lze naopak omezit riziko alkalickokřemičité reakce. Podmínkou takových vlastností skla je jemnost mletí. Zrnitost by měla být menší než 300  $\mu\text{m}$ . V opačném případě se riziko vzniku alkalickokřemičité reakce výrazně zvyšuje. Přirozeně, aby hrozila tato reakce, musel by být materiál vystaven prostředí o vysoké vlhkosti. [11]

Mleté sklo má díky své vysoké reaktivitě poměrně dobrý potenciál jako náhrada křemičité složky v pórobetonu.

Ročně se v ČR vyprodukuje přibližně 40 tisíc tun odpadního plochého skla ze stavebních demolic.[32]

## **2.5 VYSOKOPECNÍ STRUSKA**

Granulovaná struska se používá nejvíce jako příměs do cementů nebo jako primární surovina alkalicky aktivovaných materiálů. Díky rychlému chlazení taveniny z vysoké pece ve vodní lázni, dochází k rychlému ztuhnutí a tím k zachování amorfního charakteru zrn  $\text{SiO}_2$ . [12]

Norma ČSN EN 15167-1 definuje vysokopecní granulovanou strusku jako sklovitý materiál, který vzniká rychlým ochlazením taveniny vznikající při zpracování železné rudy ve vysoké peci. Dále norma uvádí, že struska musí být minimálně ze dvou třetin sklovitého charakteru.

## **2.6 SLÉVÁRENSKÉ PÍSKY**

Jako další zdroj oxidu křemičitého se dají použít například slévárenské písky. Jedná se o horniny využívající se ve slévárenském průmyslu k výrobě forem a jader. Hlavním požadavkem těchto písků je jejich žáruvzdornost. V dnešní době jsou používané převážně syntetické křemenné písky s příměsí bentonitu. Vlivem působení žáru během slévání, proběhnou v písku určité změny, díky kterým nelze písek znovu využít. Na 1 tunu odlitků spadá 1 tuna slévárenských písků.

Použité slévárenské písky lze využít jako jemný agregát až už do betonu, tak při výstavbě komunikací. Další využití je jako korekční složka při výrobě cementu. Nevýhodou písků je poměrně velká jemnost částic a úzký rozsah zrnitosti. Naproti tomu právě tohle je výhodou pro použití ve výrobě pórobetonu. Běžně používaný křemičitý písek v pórobetonové technologii musí být zjemňován mletím. Použití jemných slévárenských písků tak představuje úsporu energie výroby. Obsah  $\text{SiO}_2$  se může pohybovat až kolem 98 %. [13]

## **2.7 KALCINOVANÝ MRAMOROVÝ PRACH**

Byly zkoumány odpadní zdroje vznikající například při těžbě a zpracování mramoru. Tato těžba je neekologická a prachové částice znečišťují ovzduší a vodní zdroje. Kalcinovaný mramorový prach byl použit jako zdroj oxidu vápenatého při



hydrotermálním tvrzení směsi jílu a křemene. Jako hlavní fáze v ošetřených vzorcích pak byl obsažen tobermorit a katoit. Sakrar a kol. tvrdí, že chemické složení obsahující  $\text{CaCO}_3$  vede k vyššímu stupni hydrotermální reakce a vyšší pevnosti. Naproti tomu je tato pevnost snížena porozitou kompozitu s použitím mramorového prachu, který obsahuje mezopóry.[14]

### **3 MIKROSTRUKTURA AUTOKLÁVOVANÉHO PÓROBETONU**

#### **3.1 HYDROTERMÁLNÍ REAKCE**

V komerčně dostupných produktech vyráběných ze směsi vápna, křemenného písku, hydratovaného vápna a vody, částečně tyto složky reagují za hydrotermálních podmínek za vzniku fází hydrátu křemičitanu vápenatého (CSH). Pevnost vápenopískových produktů vytvrzených hydrotermální reakcí je založena na tvorbě fází CSH, které spojují zrnka křemičité látky jako pojivo. Hydrotermální úprava vápenopískových produktů se provádí v praxi při teplotách páry mezi 150 až 220 °C, tlaku par 0,8-1,6 MPa a vytvrzování o délce 3 až 10 hodin.[15]

Hydrát křemičitanu vápenatého je hlavním hydratačním produktem v portlandských cementech a významně přispívá k fyzikálním, mechanickým a chemickým vlastnostem. CSH fáze je špatně krystalická, tedy gelovitá, s proměnlivým poměrem vápníku, oxidu křemičitého a vody. CSH pak může být popsána jako vrstva  $\text{CaO}$  zabudovaná do řetězců  $\text{SiO}_2$ , které jsou uspořádané ve struktuře „dreirketten“, což jsou opakující se řetězce tří  $\text{SiO}_2$  tetraedrů. V mezivrstvě mezi vrstvami je přítomna voda, vápník, alkálie nebo jiné ionty.[16]

Složení CSH úzce souvisí s rozpuštěnými koncentracemi vápníku, křemíku a hydroxidu v okolním vodném roztoku.[16]

#### **Vliv hydrotermální reakce na pevnost**

Bylo zjištěno, že změna v chemickém složení, ale také změna mikrostruktury a fyzikální stav vzniklých hydratačních produktů jsou hlavně zodpovědné za změny pevnosti hydrotermálně ošetřených vzorků. Pevnost v tlaku se zvyšuje do 6 hodin autoklávování, což je dáno především tvorbou, a později odbouráváním hydratačního produktu. Po 12 hodinách hydratace však může krystalizace studených hydrátů, nebo jejich částečná přeměna na jiné hydráty, způsobit snížení pevnosti v tlaku. Později nová tvorba vnitřních produktů hydratace způsobuje výrazné zvýšení pevnosti v tlaku v důsledku zvýšení celkového obsahu vazebných center ve vzorku.[20]

#### **3.2 PODMÍNKY TVORBY CHS FÁZÍ**

Výzkumníci věnovali velkou pozornost syntéze a charakterizaci CSH. Nicméně obtížnost charakterizace spočívá ve skutečnosti, že CSH nemá dobře definovanou

strukturu a vlastnosti. To je často označováno jako „gel“, jehož struktura a vlastnosti vykazují významné místní změny.[17]

### **3.2.1 Dosud popsané fáze hydrotermálně zpracovaných směsí vápna a křemene**

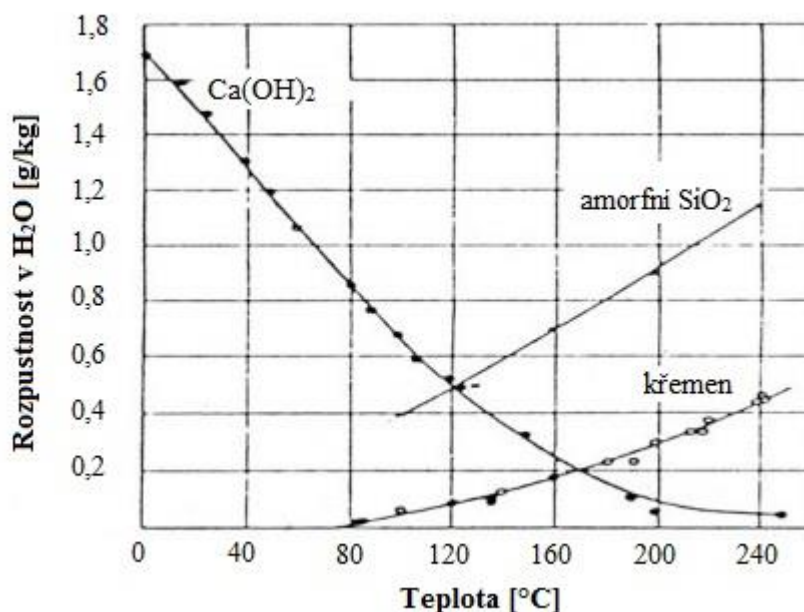
#### **1) CSH Gel**

Systém  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  je charakterizován tvorbou metastabilní fáze. První CSH fáze vznikající při běžné teplotě, je CSH gel. Ten je termodynamicky nestabilní. Je však přetrvávající, protože byl nalezen v nedegradujícím stavu v římských maltách a betonech, stejně jako v přirozeném výskytu. V přírodě se může vyskytovat v úzkém spojení s krystalickými fázemi. Gelová fáze je považována za vysoce neuspořádanou verzi krystalických fází CSH.[18]

Při hydrotermální reakci CSH se v prvním stupni, tedy v počátcích v nejkratším čase autoklávování, tvoří fáze  $\text{Ca(OH)}_2$ , kdy jsou pozorovatelné hexagonální pravidelné krystaly. Tato fáze je v konečném stupni, tedy nejdelším čase hydrotermálního procesu tuhnutí, spotřebována. V tomto konečném stupni jsou často identifikovatelné pouze fáze hydrátu křemičitanu vápenatého. [19][20]

Za hydrotermálních podmínek mohou být CSH gely rychle přeměněny na krystalické fáze. Například autoklávované cementy na bázi  $\text{Ca(OH)}_2$  a křemene, často vytvářejí vysoký obsah minerálů, jako je tobermorit a xonotlit během 12-18 hodin při teplotě 160–190 °C. Na druhé straně minerály často metastabilně krystalizují tak, že jednotlivé fáze získané v krátkém čase autoklávování se mohou snižovat s prodloužením doby trvání autoklávování. To vede k závěru, že rychlá krystalizace nutně nemusí znamenat výskyt rovnovážných podmínek.[18]

Na Obrázku 4.1 je znázorněna rozpustnost  $\text{SiO}_2$  a  $\text{CaO}$  ve vodě v závislosti na teplotě. Jak je z obrázku patrné, rozpustnost křemene se zvyšuje s nárůstem teploty, naopak, rozpustnost portlanditu klesá.[15]



Obrázek 4.1 Rozpustnost SiO<sub>2</sub> a CaO ve vodě v závislosti na teplotě. [15]

Hydrotermální reakce tak může probíhat mezi oxidem křemičitým a portlanditem. Koncentrace Ca iontů narůstá v hydrotermálním roztoku při vyšších teplotách, zatím co SiO<sub>2</sub> klesá. Tento poměr ovlivní nukleaci a růst CSH fází a zároveň jsou podporovány CSH fáze bohaté na SiO<sub>2</sub>. Hodnoty rozpustnosti Ca(OH)<sub>2</sub> a SiO<sub>2</sub> se překrývají přibližně při 170–180 °C.[15]

## 2) α-C<sub>2</sub>SH

Výchozím materiálem vstupujícím do reakce je křemičitý písek [SiO<sub>2</sub>], nehasené vápno [CaO] a voda [H<sub>2</sub>O]. Vápno reaguje s vodou za vzniku portlanditu Ca(OH)<sub>2</sub>. Základem další reakce portlanditu je částečné rozpouštění povrchu křemene. SiO<sub>2</sub> se ve formě H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub> uvolňuje z povrchu v podobě iontů, které reagují s Ca<sup>2+</sup> ionty za vzniku α-C<sub>2</sub>SH s molárním poměrem C/S 2.

Vznik α-C<sub>2</sub>SH je první fáze průběhu reakce a α-C<sub>2</sub>SH je velmi dobře krystalický. Krystaly tvoří shluky na špatně krystalické, převážně gelovité fázi CSH, která tvoří porézní vrstvu kolem zrn křemene. Výsledkem je, že rozpouštějící se křemen musí touto vrstvou difundovat. Další posloupnost reakce je třeba sledovat na dvou frontách. CSH fáze se zpočátku odchýlí od povrchu zrna vlivem vzniku vrstvičky rozpuštěného křemene, což má za následek vznik mezery, nebo uvolnění zrna. Z narůstající dobou vytvrzování se pojivová složka zvětšuje do mezer ve formě plátků vzájemně propletených do sebe (efekt „domu z karet“). Pojivo narůstá do hladkých ploch, které jsou výsledkem procesu rozpouštění do povrchu křemene. Křemenné zrno je taveno pojivem přes úzké pásy.[15]

Později α-C<sub>2</sub>SH zaniká v průběhu vytvrzování ve prospěch 11 Å tobermoritu. Tento děj probíhá v teplotním rozmezí asi od 80 do 170 °C.[15]

### 3) Tobermorit a xonotlit

Dále jsou detekovány vrstvy nesourodého tobermoritu v podobě tenkých jehel vyrůstající na husté CSH fázi. Dlouhé krystaly ve tvaru hranolků, které se tvoří v dutinách, nebo mezi vzdálenými zrny křemene, jsou xonotlity.[15]

Při teplotě nižší než 80 °C se tvoří 14 Å tobermorit, naopak při teplotách vyšších než 170 °C se může tvořit xonotlit jako stabilní fáze. 11 Å tobermorit se nad 170 °C také dobře vytváří, kdy je přítomen jako prekurzor xonotlitu a gyrolitu. Dále bylo zjištěno, že 11 Å tobermorit zůstává stabilní až do 285 °C. Při teplotě vyšší než 285 °C se rozkládá v xonotlitu, reyeritu a vodě [15]. Naopak Hong a kol. tvrdí, že je tobermorit stabilní jen do 120 °C. Počátek rozkladu byl zaznamenán při teplotách > 130 °C, kdy se tobermorit přeměňuje v xonotlit. Xonotlit se zdá být stabilní při všech teplotách do 200 °C.[18]

### 4) Jennit, afwillit, hillebrandit

Velmi snadno syntetizovaný minerál jennit, se vyskytuje v čisté formě při 85 °C. Při vyšších teplotách se stává nestabilní a při 150 °C se zcela rozkládá na xonotlit, foshagit a pravděpodobně i afwillit. Jennit tedy v pórobetonu detekován není. Afwillit je stabilní při 160 ± 10 °C. Při vyšších teplotách se rozkládá ve směs foshagitu a hillebranditu. Hillebrandit je stabilní pouze v krátkém teplotním rozmezí. Horní hranice stability hillebranditu je přibližně 210 °C, nad touto teplotou se rozkládá v  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH. Dolní hranice stability hillebranditu není zcela definována, ale předpokladem je teplota 150 °C.[18]

*Tabulka 3.1 Nejdůležitější fáze vyskytující se v sloučeninách křemene a vápna [15]*

Název	Molární poměr C/S	Hrubý vzorec
Truscottit	0,6	C <sub>6</sub> S <sub>10</sub> H <sub>3</sub>
Gyrolit	0,66	C <sub>2</sub> S <sub>3</sub> H <sub>2</sub>
9 Å Tobermorit	0,83	C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>0-2</sub>
11 Å Tobermorit	0,83	C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
12,5 Å Tobermorit	0,83	C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
14 Å Tobermorit	0,83	C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>9</sub>
Xonotlit	1,0	C <sub>6</sub> S <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Scawtit	1,16	C <sub>7</sub> S <sub>6</sub> H <sub>3</sub> C
Foshagit	1,3	C <sub>4</sub> S <sub>3</sub> H
Afwillit	1,5	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> H <sub>3</sub>
Di-CSH	2,0	$\alpha$ -C <sub>2</sub> S
Hillebrandit	2,0	$\beta$ -C <sub>2</sub> S
C-S-H I	0,8-1,5	C <sub>4</sub> S <sub>3-5</sub> H <sub>0,5-2,5</sub>
C-S-H II	1,5-2,0	C <sub>3-4</sub> S <sub>2</sub> H <sub>1-4</sub>

Tobermorit, xonotlit a  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH se vytvářejí při teplotách do 180 °C. Naproti tomu tobermorit a  $\gamma$ -C<sub>2</sub>SH jsou přítomny nad 180 °C přes mezistupeň xonotlitu a  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH. V praxi se předpokládá bezproblémový přechod minerálů, tedy není přítomna vrstevnatá struktura s ostrými hranami, ale vzájemné provázání sousedních hydratovaných fází.

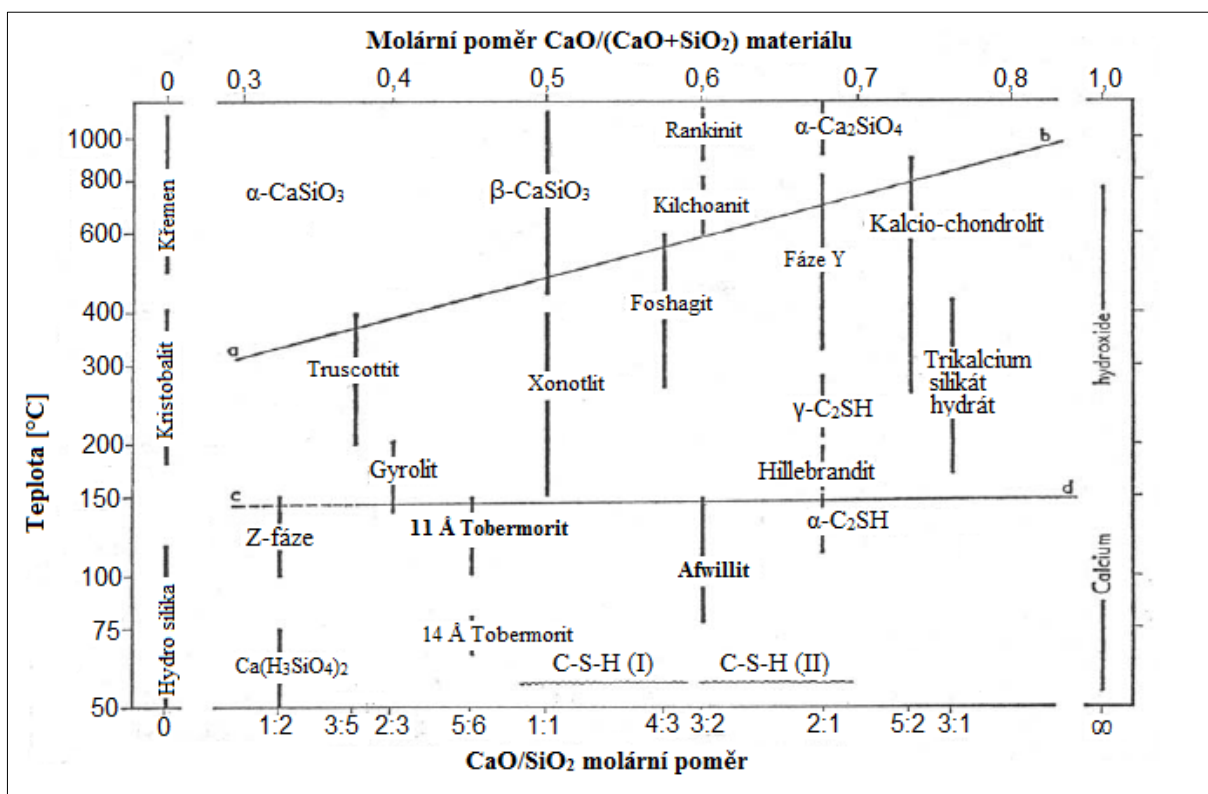
Zpracování pod 180 °C **Křemen** Tobermorit → Xonotlit →  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH **Vápno**

Zpracování nad 180 °C **Křemen** Tobermorit → Xonotlit →  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH →  $\gamma$ -C<sub>2</sub>SH **Vápno**

Obrázek 3.1 Struktura vrstvy křemen/vápno při hydrotermální reakci pod a nad 180 °C [15]

### 3.2.2 Molární poměr CaO a SiO<sub>2</sub>

Výsledky výzkumů ukazují, že při zvýšení C/S na 1,00 přestalo docházet ke tvorbě 11 Å tobermoritu a došlo k nárůstu tvorby portlanditu. Toto naznačuje negativní vliv zvýšení obsahu vápníku v syntéze. Na tvorbu portlanditu nemá vliv pouze poměr C/S, ale také zrnitost křemičité složky. Jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole, pokud bude velikost zrn dosahovat maximálně 0,08 mm, bude docházet k tvorbě portlanditu. Ovšem v případě, kdy jsou zrna menší než 0,5  $\mu$ m, ke krystalizaci Ca(OH)<sub>2</sub> docházet nebude. [15]



Obrázek 3.2 Diagram CSH fází v závislosti na poměru C/S a na teplotě [15]

### 3.2.3 Vliv hliníku na tvorbu CSH a CASH fáze

Většina hydrátů křemičitanu vápenatého a hydrátů hlinítokřemičitanu vápenatého, označovaných jako CSH a CASH fáze, jsou relevantní pro cementový průmysl a mají potenciál jako autoklávované stavební materiály. Systém CASH je vysoce komplexní, a skládá se z krystalických až amorfních fází s variabilním složením, které vytvářejí širokou řadu fází, které jsou zajímavé pro různorodost jejich strukturálních uspořádání.[19]

### Vliv molárního poměru C/S na příjem hliníku do struktury

Absorpce hliníku v CSH byla studována při různých molárních poměrech C/S od 0,6 do 1,6 při teplotě 20 °C. Inkorporace hliníku do CSH závisí na celkovém množství hliníku ve vzorku. Pokud je molární poměr Al/Si nižší než 0,05, je nejdůležitější část hliníku zachycena v CSH [16]. Sarkar a kol. [14] tvrdí, že právě poměr Al/Si menší než 0,05 podporuje tvorbu tobermoritu s následkem nárůstu pevností. Dále tvrdí, že v důsledku vyššího poměru než 0,05 dochází k tvorbě mezopórů vznikem katoitu jakožto reakčního produktu [14][19]. Toto tvrzení podporuje také L'HÔPITAL a kol., kteří uvádějí, že právě tvorba katoitu, nebo stratulitu omezuje poměr Al/Si v CH na 0,15 bez ohledu na poměr C/S. Při vysokých poměrech C/S je hliník v CSH pozorován hlavně jako oktaedricky koordinovaný Al. Při nízkých poměrech C/S je pak hliník v CSH pozorován hlavně jako tetraedrálně koordinovaný Al [16].

Dle provedených výzkumů, má katoit tendenci k rychlejší tvorbě, než tobermorit. Přeměna na Al-substituovaný tobermorit je podporována dobou vytvrzování. Oxid vápenatý byl pak přítomen v další reakci  $\text{SiO}_2$  tvořící hydráty křemičitanu vápenatého, a uvolněné  $\text{Al}^{3+}$  ionty byly zabudovány do tobermoritu. Se zvyšujícím se časem množství katoitu klesá, až postupně může zmizet, zatím co množství Al-substituovaného tobermoritu vzrůstá. Výsledné množství katoitu pak závisí na množství  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve vstupní surovině. [19]

Bylo zaznamenáno, že nejvyšší pevnost při molárním poměru  $\text{Al/Si} < 0,05$  byla získána při hydrotermálním ošetření po dobu dvou hodin. S prodloužením této doby docházelo sice k zaplnění pórů tobermoritem, což by mělo vést k vyšším pevnostem, ale zároveň docházelo ke koalescenci těchto pórů a k degradaci pevnosti.[14]

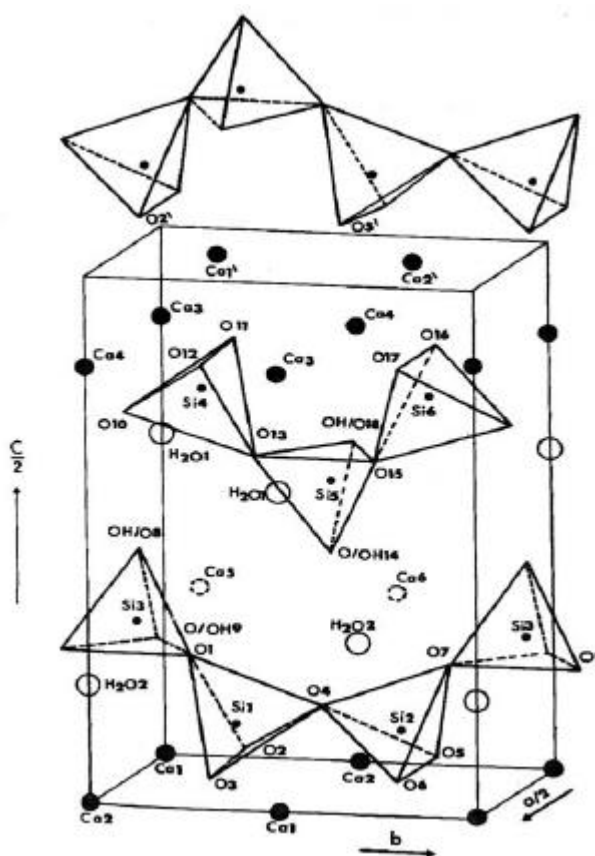
### 3.2.4 Tobermorit

Tobermorit ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) je přírodní vrstevnatý minerál, poprvé objeven v roce 1880 v Tobermory ve Skotsku. Jedná se o hydrát křemičitanu vápenatého získaný hydrotermální syntézou. Je hlavní složkou autoklávovaného křemičitanu vápenatého, jako je vápenopísková cihla, autoklávovaný pórobeton, tepelné izolační desky a jiné podobné stavební materiály. Dále se využívá také jako adsorbent. To je způsobeno stabilizovanými tepelnými vlastnostmi materiálů při vysoké teplotě a velkým specifickým povrchem s vysokou porézností.[1][21][22]

Tobermority mají vrstevnatou strukturu s nekonečnými řetězci křemíkového tetraedru mezi vrstvami atomů Ca [21]. Krystalická struktura 11 Å tobermoritu se skládá

z centrální vrstvy vápenatých oktaedrů, která má na každé straně křemičitany. Tyto křemičitany jsou ve formě nekonečných řetězců rovnoběžných s osou „b“, s opakováním tří tetraedrů, podobně jako řetězce ve wollastonitu. Důležitou funkcí struktury 11 Å tobermoritu je dutina mezi dvěma sousedními vrstvami minerálu. Vrstvy jsou na sobě uloženy podél osy „c“. Mezivrstevový prostor může obsahovat vodu a  $\text{Ca}^{2+}$  ionty [6]. Skupina tobermoritů je charakterizována z hlediska různých typů, jako jsou 9 Å (riversideit), 11 Å (tobermorit) a 14 Å (plombierit). Tyto jsou závislé na počtu molekul vody, a liší se d-rozestupem v XRD. V přírodě se tobermorit vyskytuje jen vzácně, ale může být syntetizován hydrotermální reakcí ze systému CSH .[21][22]

Existují dvě morfologie tobermoritu, a to vlákna a destičky. Wang a spol. uvádí, že při reakci  $\text{CaO}$  s  $\text{SiO}_2$  v roztoku o pH 12,6 při 150 °C po dobu 14 dnů, se bude hydrát křemičitanu vápenatého vyskytovat v rovinách (110) pro obě morfologie.[21]

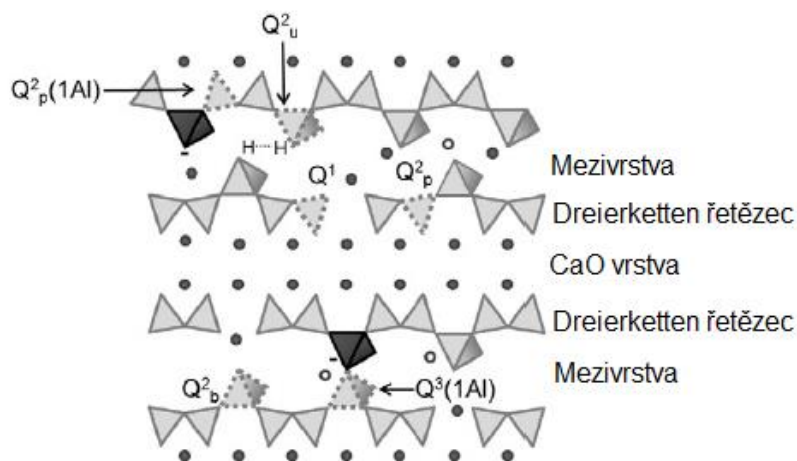


Obrázek 3.3 Struktura 11 Å tobermoritu [15]

### Vliv hliníku na morfologii tobermoritu

Využití minerálních příměsí obsahujících oxid hlinitý v pórobetonu vyžaduje pochopení vlivu hliníku na tvorbu a vlastnosti CSH. Hliník ovlivňuje tvorbu tobermoritu za vzniku Al-substituovaného tobermoritu, ve kterém dochází k substituci Al na  $\text{Q}^2$ , nebo  $\text{Q}^3$  místech (symbol Q představuje jeden tetraedr  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  a horní index označuje počet dalších Q jednotek, se kterými je propojen).

Dle Wang a spol. přítomnost Al zpomaluje počáteční tvorbu CSH snížením rozpustnosti křemene, což má za následek zrychlenou tvorbu tobermoritu. Dále tvrdí, že přidání Al silně ovlivňuje pokles CSH fáze a způsobuje, že tvorba tobermoritu začíná dříve. Tyto procesy jsou však složitější a mechanismus tvorby Al-substituovaného tobermoritu není zcela pochopen.[21]



Obrázek 3.4 Schéma struktury CASH [23]

Na obrázku 3.4 je vidět schéma struktury CASH, kde šedě vyplněná kolečka představují ionty vápníku, prázdná kolečka ionty vody, nebo alkálií v mezivrstvě. Dále jsou znázorněny šedé tetraedry křemičitanu, a tmavé tetraedry a Al negativním nábojem. [23]

### Vliv velikosti zrna na tvorbu tobermoritu

Aby bylo možné syntetizovat 11 Å tobermorit, je podmínkou, aby velikost zrn křemíkového zdroje, například křemičitého písku, byla menší než 0,08 mm. V případě, kdy jsou zrna menší než 0,03 mm, již nedochází ke krystalizaci 11 Å tobermoritu. Závislé na velikosti zrn je také tvorba portlanditu, kdy bude ke krystalizaci docházet při stejném maximálním zrnu, tedy 0,08 mm.[15]

### Xonotlit

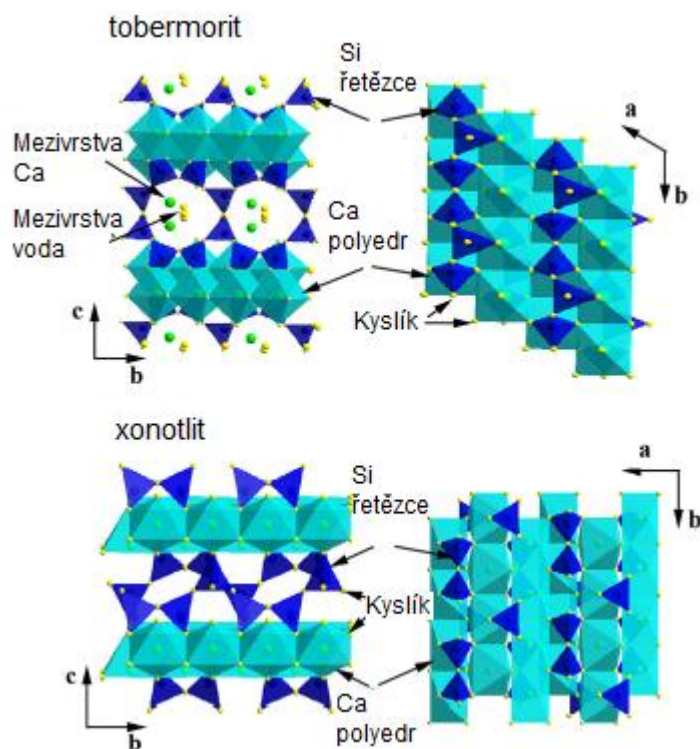
Xonotlit ( $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ ) je minerální hydrát křemičitanu vápenatého. Má podobné využití jako tobermorit, díky vysoké porozitě a tepelné stabilitě. Čistý xonotlit se skládá z drobných mikrovláken. Vlákna tvoří minerál s jehlicemi o délce 2 µm a šířce 100 až 500 nm. Tvorba xonotlitu je výrazně urychlena oxidem hlinitým. [6][24]

Typicky se xonotlit může vytvářet hydrotermálním procesem použitím vápenatých materiálů s vysokou čistotou a různých druhů křemičitých jako je křemen, křemičitan sodný, oxid vápenatý, uhličitan vápenatý.[6]

Xonotlit vychází z 11 Å tobermoritu, který při dalším hydrotermálním zatížení přechází z nestabilní fáze do stabilního xonotlitu. Struktura xonotlitu se skládá z dvojitých řetězců probíhajících rovnoběžně s osou „b“, které vytvářejí vrstvy v „ab“ rovině.



Důležité je, že xonotlit, na rozdíl od tobermoritu, mezivrstvý prostor nemá. To je důvodem jeho vyšší stability při vysoké teplotě.[6] Současně dochází ke zmenšení objemu minerálu oproti tobermoritu, což vede ke zvýšení pórovitosti pojivové fáze, čímž jsou negativně ovlivněny mechanické vlastnosti pórobetonu.



Obrázek 3.5 Schématické znázornění rozdílné struktury tobermoritu a xonotlitu [6]

### 3.3 TERMODYNAMIKA AUTOKLÁVOVÁNÍ

Pára je v mnoha průmyslových odvětvích velmi důležitá a její termodynamické vlastnosti jsou zpracovány do tabulek. Byly také vyvinuty grafy zobrazující různé vztahy parní termodynamiky. Používání těchto tabulek a grafů má však zvláštní nevýhodu, často je zapotřebí interpolace. Pro účely simulace systému v reálném čase je zapotřebí zpracovat stovky dat, a interpolace by byla velmi zdlouhavá a časově náročná. Z těchto důvodů byly odvozeny jednoduché vztahy pro výpočty termodynamických vlastností páry. [25]

#### Nasycený tlak

Tlak nasycené páry závisí na její teplotě. Různé rovnice saturačního tlaku páry jsou k dispozici v mnoha literaturách. Tyto rovnice však nejsou jednoduché a mají alespoň šest parametrů. Po zpracování dat se zjistilo, že nasycený tlak může být vyjádřen uspokojivě použitím rovnice (1).

$$\ln(P) = a + b \ln(T_r) + c[(\ln T_r)]^2 + d[(\ln T_r)]^4 + eT_r^5 \quad (1)$$

Kde  $T_r$  je snížená teplota, která je definována jako  $T/T_{cr}$ .  $T_{cr}$  je kritická teplota. Pro páru je kritická teplota 647,096 K. Hodnoty  $a$  až  $e$  jsou uvedeny v následující Tabulka 3.2.[25]

**Tabulka 3.2 Hodnoty konstant  $a$  až  $e$  pro výpočet nasyceného tlaku páry [25]**

a	b	c	d	e
9,56756	5,39806	-6,16183	1,49572	0,43300

### Nasycená teplota

Nasycená teplota závisí na nasyceném tlaku. Vzhledem k nasycenému tlaku lze nasycenou teplotu vypočítat číselně také z rovnice (1). Nicméně je mnohem pohodlnější, pokud máme k dispozici samostatnou rovnici pro teplotu. Po doplnění dat bylo zjištěno, že nasycená teplota může být uspokojivě reprezentována použitím rovnice (2).

$$\ln(T) = [a + bP_r + cP_r^2 + dP_r^3 + eP_r^4]^{-0,4} \quad (2)$$

Kde  $P_r$  je snížený tlak, který je definován jako  $P/P_{cr}$ .  $P_{cr}$  je kritický tlak. Pro páru je kritický tlak 22,064 MPa. Hodnoty  $a$  až  $e$  jsou uvedeny v následující Tabulka 3.3.[25]

**Tabulka 3.3 Hodnoty konstant  $a$  až  $e$  pro výpočet nasycené teploty páry [25]**

a	b	c	d	e
9,37817E-03	4,98951E-0,4	1,11049E-0,5	3,34995E-0,7	3,44102E-0,8

### Termodynamické procesy v autoklávu

Termodynamické procesy v autoklávu jsou zkoumány již delší dobu. Ovšem přesný popis dějů uvnitř autoklávu během vytvrzování je předmětem složitých matematických modelů. Do výpočtů vstupuje mnoho proměnných, jako je tvar a velikost autoklávu, objem použité vody, tvar autoklávovaných těles, jejich umístění i struktura. [26]

Během autoklávování dochází k přenosu hmoty plyn-kapalina, tento přenos je důležitým jevem v mnoha systémech. Podobně pro autoklávy, které se běžně využívají pro vyluhování nerostů, je tento přenos významným faktorem. Přenos hmoty plyn-kapalina je během autoklávování zhoršen v důsledku průtoku kolem vzorků. I když se v oblasti autoklávování objevily různé studie, jen málo z nich se zaměřilo na tento přenos. Navíc numerické studie autoklávování jsou vzácné a nebyly provedeny studie, které by předpovídaly proces přenosu hmoty v autoklávu.[26]

Geometrie nádoby autoklávu významně ovlivňuje přenos hmoty, protože ovlivňuje hydrodynamiku a rozptyl plynu. Hromadný přenos je obvykle vyšší v oblastech, kde je velikost prostoru menší, například v oblasti oběžného kola. [26]

Simulace výrobních procesů umožňuje vyhodnocení a zlepšení koncepcí autoklávovaných dílců ve fázi návrhu. Nejvíce náročné pro simulaci je, vytvoření okrajových podmínek. Ohřev a rozložení teploty v autoklávu jsou řízené jevy toku, ovlivněné strojovým vybavením, polohou vzorku uvnitř autoklávu a zvoleným cyklem autoklávování. [27]

## **CÍL PRÁCE**

Cílem této práce je návrh pískového pórobetonu s optimálním poměrem druhotných surovin a s ideálním režimem autoklávování. Návrh bude založen na studiu mikrostruktury autoklávovaného pórobetonu, respektive na syntéze tobermoritu. Dále bude sledován vliv doby a teploty autoklávování na morfologii tobermoritu a na mechanické vlastnosti pórobetonu.

Dílčím cílem je ověřit maximální podíl druhotné suroviny v pórobetonu, sledovat vliv surovin na tvorbu krystalických CSH fází, zvláště pak tobermoritu. Zároveň bude sledován vliv suroviny na mechanické vlastnosti pórobetonu. Dále je snahou nalezení optimálního molárního poměru C/S pro danou surovinu, a na základě získaných poznatků navrhnout recepturu pro výsledný návrh pískového pórobetonu. Mezi dílčí cíle patří také nalezení optimálního režimu autoklávování pro každou surovinu. A v poslední řadě je cílem ověřit vliv hliníku na tvorbu CSH fází, popřípadě na další vlastnosti pórobetonu.

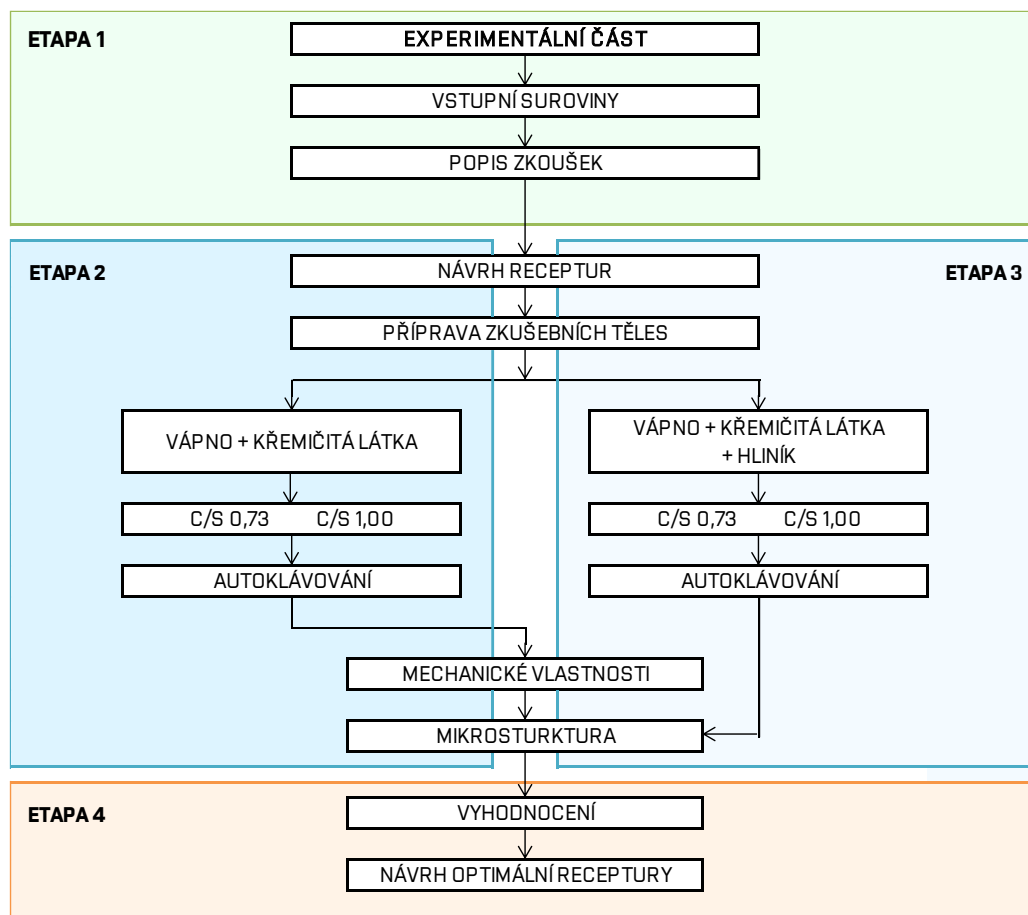
## METODIKA

Experimentální část bude rozdělena do čtyř etap. V první etapě budou vybrány a popsány vstupní suroviny. Budou stanoveny základní vlastnosti těchto surovin a popsány metody zkoušení.

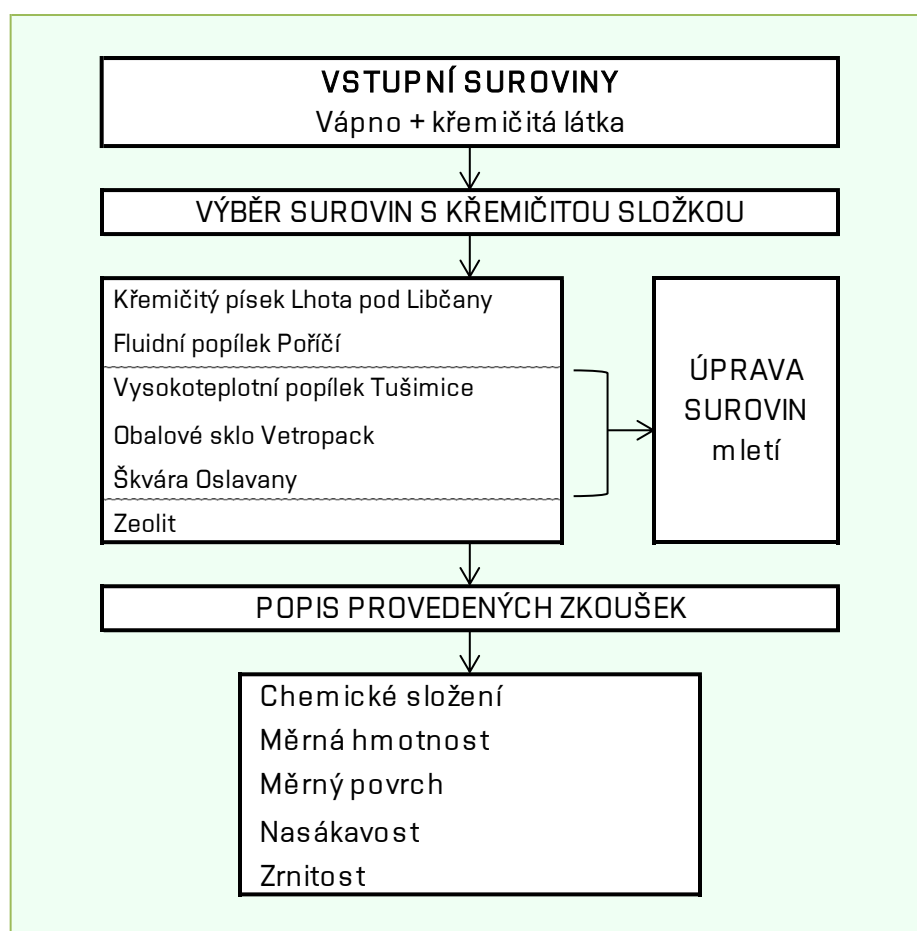
V etapě druhé bude proveden návrh složení jednotlivých receptur na základě chemického složení, respektive obsahu oxidů  $\text{CaO}$  a  $\text{SiO}_2$  ve vstupních surovinách. Poté budou připravena zkušební tělesa, která budou podrobena hydrotermální reakci ve dvou teplotách, a třech délkách trvání. Následně bude stanovena objemová hmotnost zkušebních těles a provedena zkouška pevnosti v tlaku. Závěrem druhé etapy bude studium mikrostruktury autoklávovaných těles.

Třetí etapa se bude zabývat studiem vlivu přidaného hliníku na tvorbu kalcium silikátových minerálů. Použité materiály, postup provedených experimentů a metody budou stejné, jako v předchozí etapě, v závislosti na charakteru zkušebních těles.

Uzavírat tuto práci bude etapa čtvrtá, ve které budou shrnuty a okomentovány dílčí poznatky, a bude provedeno vyhodnocení. Výstupem celé práce bude návrh receptury pískového pórobetonu ze získaných poznatků, a bude vybrán ideální režim autoklávování.



## ETAPA 1 – VSTUPNÍ SUROVINY

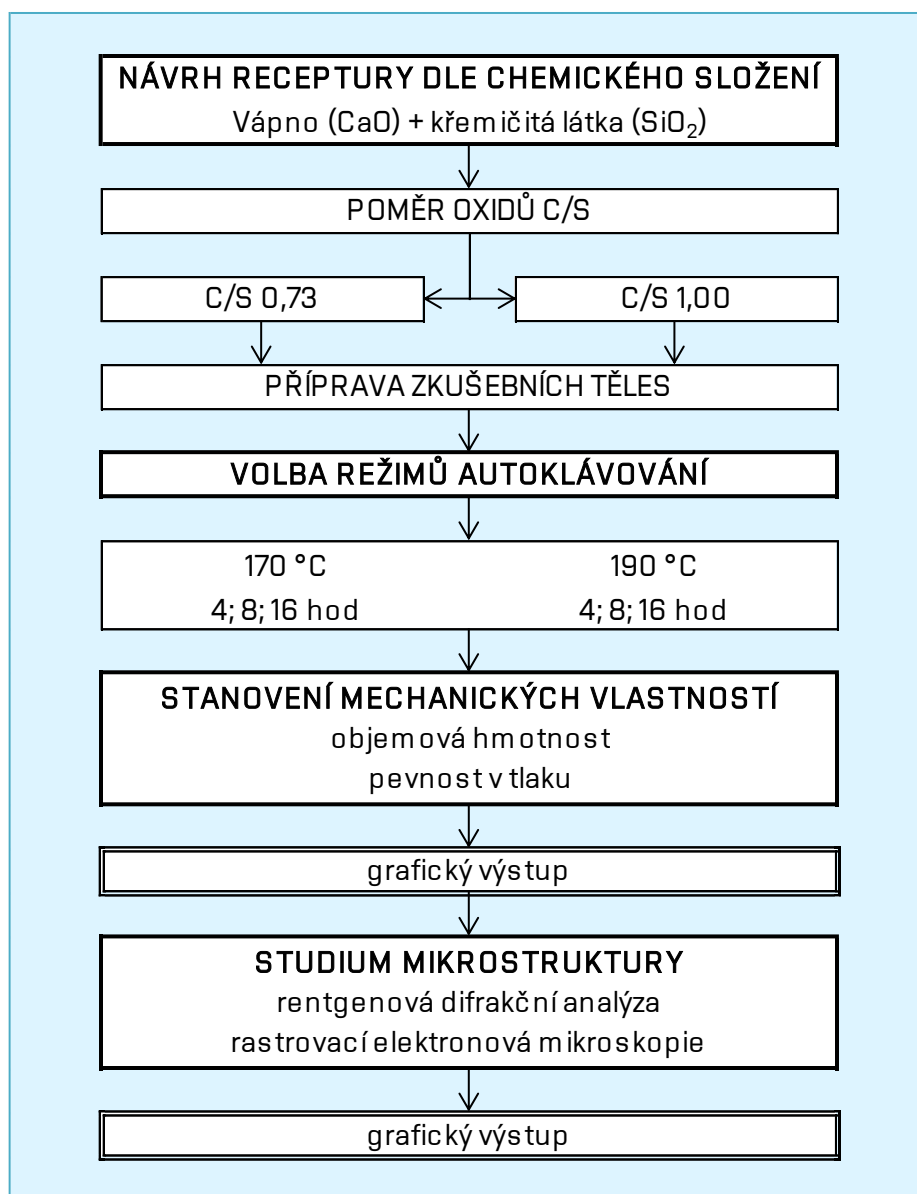


*Schéma 1. etapy*

Hlavní částí první etapy je charakterizace vstupních surovin. Bude stanoveno chemické složení a základní vlastnosti surovin.

Jak již bylo uvedeno v teoretické části této práce, hlavním zdrojem pro tvorbu tobermoritu a dalších CSH fází je oxid vápenatý a oxid křemičitý. První oxid do reakce vnáší velmi čisté nehasené vápno, jehož vlastnosti jsou dány nejen obsahem oxidu samotného, ale také reaktivitou a ztrátou žíháním. Nositelem druhého oxidu je poté křemičitá surovina, ať už křemičitý písek, nebo jiné suroviny na oxid bohaté. Vysoký obsah  $\text{SiO}_2$  právě obsahují často vysokoteplotní a fluidní popílků ze spalování uhlí, škvára ze spaloven odpadů, nebo mleté obalové sklo. Díky amorfnímu charakteru  $\text{SiO}_2$  a jeho minoritnímu obsahu, lze tyto suroviny ekologicky dále zpracovávat nejen v pórobetonové technologii.

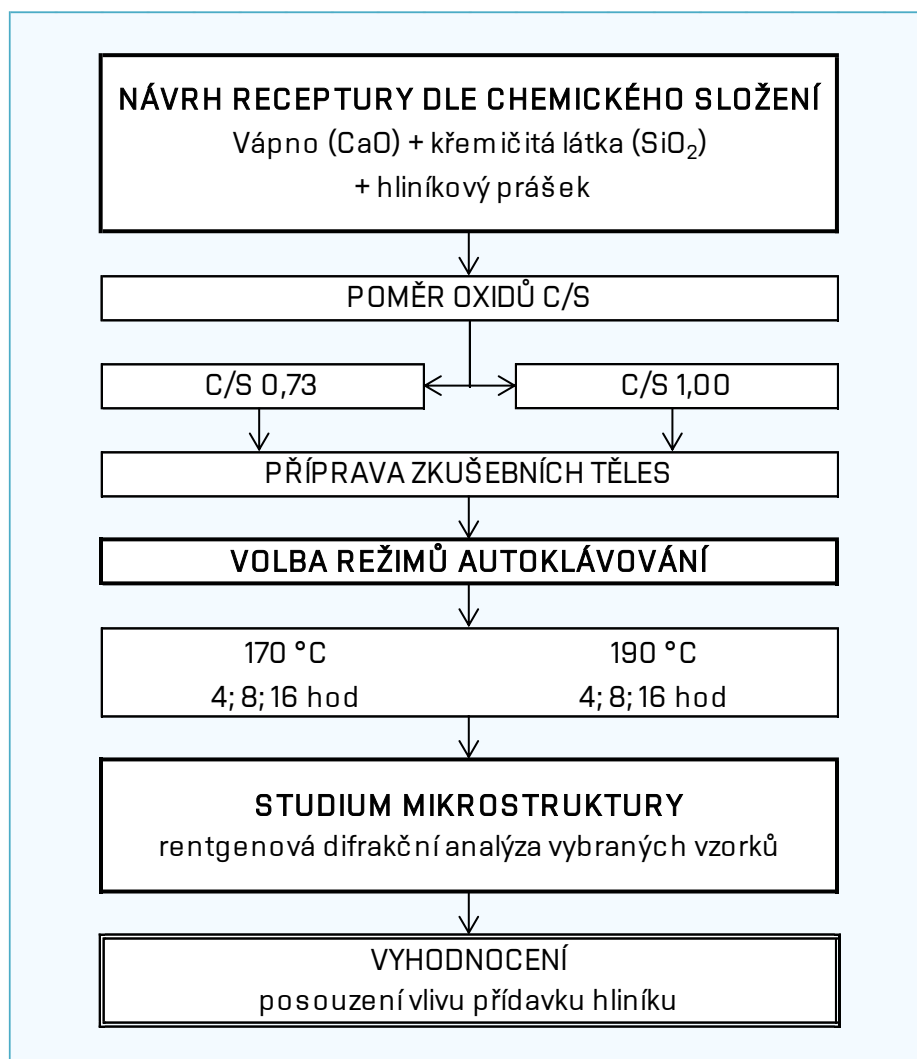
## ETAPA 2 – NÁVRH RECEPTURY, PŘÍPRAVA TĚLES, STUDIUM MIKROSTRUKTURY



*Schéma 2. etapy*

V následující etapě bude proveden návrh receptur na základě obsahu CaO a SiO<sub>2</sub> ve vstupních surovinách. Tvorba CSH fází je závislá na molárním poměru oxidů C/S (dále jen poměr C/S), hydrotermálních podmínkách během vytvrzování a na délce působení těchto podmínek. Literatura uvádí, že ideální poměr C/S pro tvorbu 11 Å Tobermoritu je C/S 0,83 [15]. Dále by se měly tvořit CSH fáze ve formě gelu, CSH I, CSH II,  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, popřípadě další minerály. Při příliš nízkém poměru C/S nebude oxid křemičitý dostatečně rozpouštěn fázemi CSH, oproti tomu, při vysokém poměru C/S bude ve struktuře CSH fází převládat oxid vápenatý, což vede například k tvorbě xonotlitu.

### ETAPA 3 – NÁVRH RECEPTUR S HLINÍKEM, PŘÍPRAVA TĚLES, STUDIUM PIKROSTRUKTURY



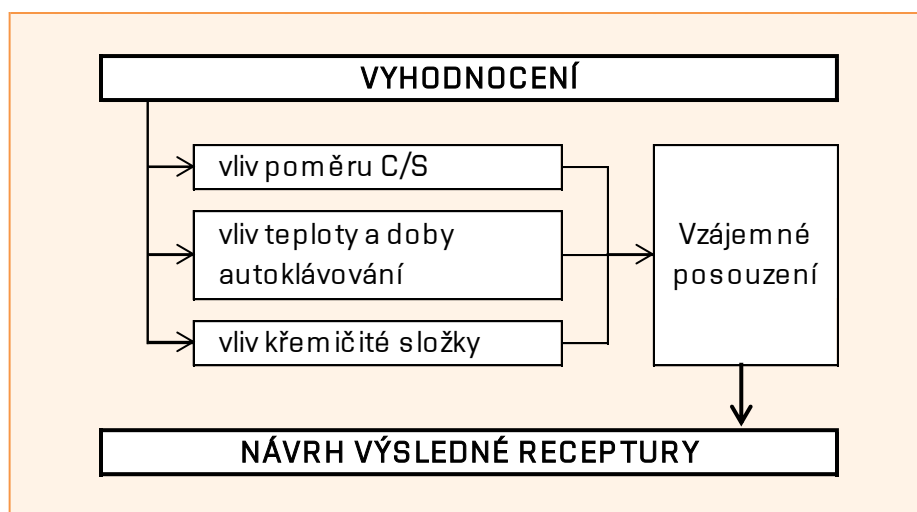
*Schéma 3. etapy*

Třetí etapa vychází z etapy druhé. Vstupní suroviny, poměry oxidů i režimy autoklávování zůstávají totožné. Změnu v recepturách bude představovat přídavek velmi malého množství hliníku v podobě čistého hliníkového prášku.

Hliník může mít zásadní vliv na tvorbu CSH, respektive CASH fází. Závisí na poměru C/S a na celkovém obsahu hliníku vyjádřeném v poměru Al/Si. V závislosti na těchto podmínkách je hliník buď zcela zabudován do struktury CSH ve formě tobermoritu, nebo jiných fází, popřípadě v nadbytku Al vznikají minerály jako stratulit, nebo katoit.



## ETAPA 4 – VYHODNOCENÍ



*Schéma 4. etapy*

Poslední etapa, tedy čtvrtá, se bude zabývat celkovým vyhodnocením dílčích výsledků, kterých bylo v experimentální části práce dosaženo. V předchozí etapě budou okomentovány jednotlivé výsledky experimentálních metod, naproti tomu tato etapa se bude zabývat shrnutím těchto výsledků a zhodnocení dílčích cílů. Bude zhodnocen vliv molárního poměru C/S na tvorbu tobermoritu a další morfologické změny v mikrostruktuře vyrobených vzorků. Dále bude okomentován vliv teploty a doby autoklávování na vlastnosti pórobetonu, a vliv dané křemičité složky. Závěrem etapy bude navržení pískového pórobetonu s náhradou křemičitého písku druhotnou surovinou a bude navržen režim autoklávování.

# EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

## 4 ETAPA 1 – VSTUPNÍ SUROVINY

Prvním krokem experimentální části byl výběr surovin. Bylo zapotřebí stanovit jejich chemické složení, zjistit tak hlavně obsah  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{K}_2\text{O}$ . Nejsledovanějšími oxidy však byly oxid vápenatý a oxid křemičitý. Na základě obsahu těchto dvou oxidů mohly být vypočteny receptury tak, aby byl dodržen zvolený poměr C/S. Dále musel být stanoven měrný povrch křemičitých surovin, na základě kterého byly určité suroviny zdrobněny mletím. Některé suroviny s vyšší jemností mletí mají tendenci k aglomeraci, tudíž stanovení měrné hmotnosti nemusí být jednoznačné. Z toho důvodu bylo zapotřebí stanovit zrnitost a nasákavost. Co se týče charakteristiky vápna, bylo provedeno stanovení reaktivity.

### VSTUPNÍ SUROVINY

Pro experimentální část byly vybrány následující vstupní suroviny:

- nehasené vápno CL 90-Q Čertovy schody – Beroun.	CaO
- křemičitý písek z Lhoty pod Libčany,	SiO <sub>2</sub>
- fluidní popílek z tepelné elektrárny Poříčí (dále f. popílek),	
- vysokoteplotní popílek z tepelné elektrárny Tušimice (dále v. popílek),	
- škvára z bývalé elektrárny Oslavany,	
- mleté obalové sklo Vetropack,	
- zeolit.	

Vybrané křemičité suroviny, s výjimkou zeolitu, jsou suroviny produkovány jako vedlejší produkty z průmyslové výroby. Díky jejich složení, tedy obsahu oxidu křemičitého v amorfní formě, lze velmi dobře suroviny zpracovávat dále v různých odvětvích stavebnictví. Využití by se dalo dělit do dvou základních frakcí, buď jako reaktivní pucolánový materiál, nebo jako filler.

Vysokoteplotní popílek, škvára a obalové sklo byly upraveny mletím tak, aby se jejich měrný povrch přibližně shodoval s měrným povrchem písku. Mletí bylo provedeno v kulovém bubnovém mlýně. Písek se v práci bude považovat za referenční surovinu, přesto, že bude v dalších recepturách zcela nahrazen.

#### 4.1.1 Chemické složení

Chemické složení vysokoteplotního popílku bylo stanoveno ve zkušební laboratoři ALS, složení škváry bylo stanoveno ve zkušební laboratoři VUSTAH, a.s., složení obalového skla bylo stanoveno ve zkušební laboratoři Labtech s.r.o. Chemické složení křemičitého písku, fluidního popílku a vápna bylo stanoveno ve Zkušební laboratoři GEL Turčianské Teplice. Zároveň byl písek, fluidní popílek a vápno dodány ve spolupráci s firmou PORFIX CZ a.s.

#### 4.1.2 Reaktivita vápna

Byl sledován průběh vzestupu hydratační teploty vápna v čase. Zkouška byla provedena pomocí Dewarovy nádoby o obsahu 1000 ml. Byl zaznamenán počáteční čas  $t_0$  při teplotě  $T_0 = 20\text{ °C}$ , a dále se odečetl čas  $t_{60}$  ve kterém teplota hašení vápna dosáhla  $60\text{ °C}$ . Zkouška byla provedena dle ČSN EN 459-2.

#### 4.1.3 Měrná hmotnost

Zkouška stanovení měrné hmotnosti byla provedena pomocí héliového pycnometru AccuPyc II 1340 Pycnometer. Jedná se o velmi přesnou metodu měření pomocí změny objemu hélia (nebo jiného plynu).



*Obrázek 4.1 AccuPyc II 1340 Pycnometer [30]*

#### 4.1.4 Měrný povrch – permeabilní metoda dle Blaina

Jemnost mletí všech křemičitých surovin byla stanovena permeabilní metodou dle Blaina v souladu s ČSN EN 196-6. Vyjádření měrného povrchu vychází z odečteného času, který je zapotřebí k prosátí definovaného množství vzduchu lůžkem zhuštěného sypkého materiálu. Byl použit přístroj ZEB MAXAM PC Blain Star.



*Obrázek 4.2 ZEB MAXAM PC Blain Star*

#### 4.1.5 Laserová difrakční analýza

Zrnitost jednotlivých materiálů byla stanovena pomocí přístroje Malvern Mastersizer 2000. Princip zkoušky je založen na rozdílném lomu světla v závislosti na velikosti částice. Čím menší částice, tím větší úhel odrazu. Částice jsou kontinuálně unášeny proudem vzduchu přes měřicí celu, kde jsou podrobeny difrakci laserovým svazkem. Výstupem měření je distribuční křivka a procentuální zastoupení zrn.



*Obrázek 4.3 Malvern Mastersizer 2000*

#### 4.1.6 Nasákavost

Nasákavost příměsí je jedna ze základních sledovaných vlastností. Principem zkoušky je ponechání předem definovaného množství suroviny v destilované vodě po dobu minimálně 24 hodin, až do ustáleného nasycení. Takto připravená heterogenní směs se poté filtruje přes mokré filtrační papír. Nasákavost se stanoví jako rozdíl hmotností suché suroviny a nasáklé. Zkouška byla provedena dle předpisu THD [38].

### 4.2 VÝSLEDKY ROZBORU SUROVIN

Z provedených zkoušek a zkušebních metod byly stanoveny základní vlastnosti použitých surovin.

#### Chemický rozbor surovin

U vybraných křemičitých surovin bylo sledováno primárně množství  $\text{SiO}_2$  a dále pak  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  a  $\text{Na}_2\text{O}$ .

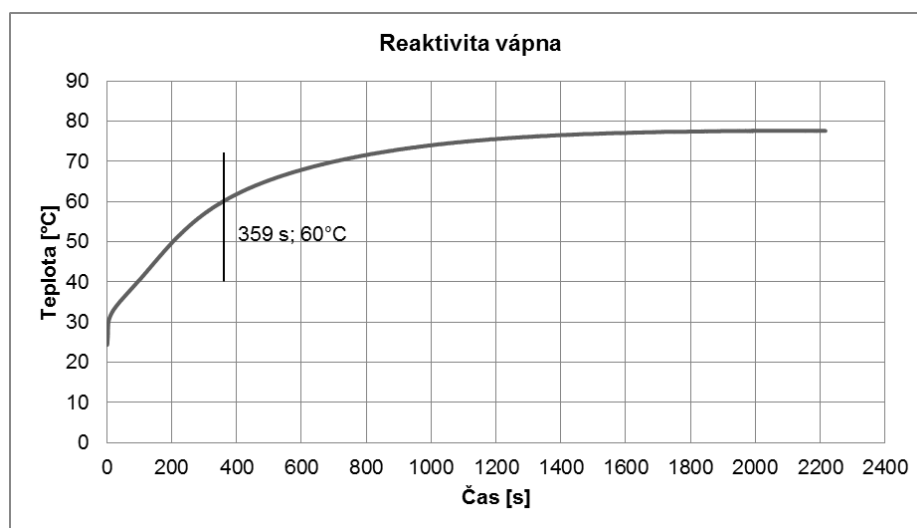
**Tabulka 4.1 Chemické složení vstupních surovin**

Surovina	Obsah oxidů v surovině [%]							
	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Písek	92,91	0,23	2,53	0,84	0,01	0,16	1,53	0,70
F. popílek	38,05	17,67	24,67	5,82	5,36	1,28	0,80	0,30
V. popílek	50,00	3,42	23,40	14,50	0,26	1,72	1,07	0,29
Škvára	51,00	4,37	22,44	0,86	1,11	1,70	3,32	1,77
Sklo	71,00	10,40	1,72	0,67	-	2,34	0,28	13,00
Zeolit	69,00	1,19	13,70	2,10	0,02	3,71	1,00	12,00
Vápno		95,62			0,07			

Chemické složení je zaznamenáno v Tabulka 4.1, kde je na prvním místě uvedeno množství oxidu křemičitého. Surovina s nejvyšším podílem SiO<sub>2</sub> je křemičitý písek, který je brán jako referenční. Nejnižší obsah SiO<sub>2</sub> obsahoval fluidní popílek. Ovšem zde se předpokládá obsah amorfního hlinitokřemičitanu, kdežto u písku se SiO<sub>2</sub> nalézá ve formě krystalické. Dále ve fluidním popílku a skle bylo stanoveno vysoké množství CaO. V obou surovinách se jedná o nereaktivní formu oxidu, vyvázaného v jiných sloučeninách.

### Reaktivita vápna

Byl sledován čas, ve kterém dosáhne hydratační teplota během hašení 60 °C. Tento parametr je základní charakteristikou sledovanou u stavebního vápna používaného pro výrobu pórobetonu.

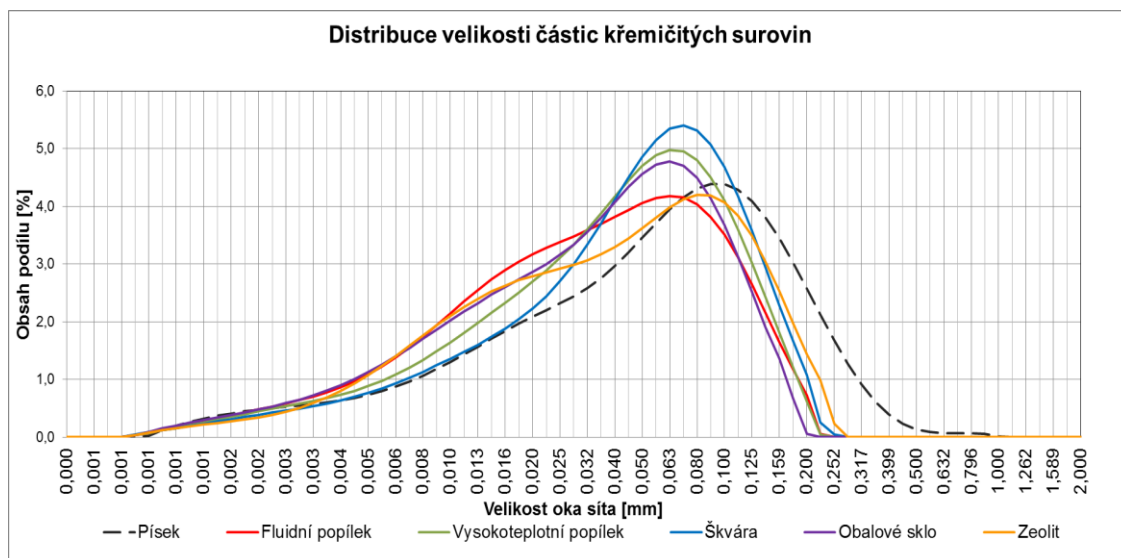


**Graf 4.1 Reaktivita vápna**

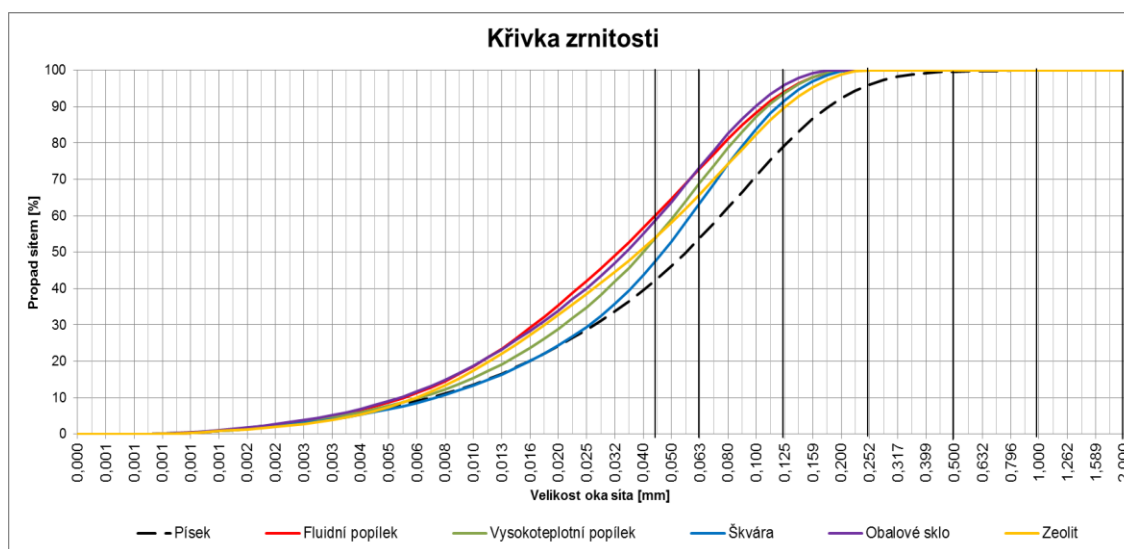
Z provedené zkoušky byla reaktivita vápna stanovena na 359 s, tedy na 5 minut a 59 sekund, jakožto čas, během kterého hydratační teplota dosáhla 60 °C. Dle ČSN EN 495 – 1 se takové vápno specifikuje jako CL 90 – Q (R5). Maximální teplota hydratace byla stanovena na 77,55 °C v čase 2216 s, tedy 36 minut a 56 sekund.

## Distribuce velikosti částic a zrnitost

Snahou bylo, upravit suroviny, které měly hrubší zrnitost tak, aby po jejich mletí byly co se měrného povrchu, tak distribuce velikosti částic týče, podobné písku. Zrnitost může výrazně ovlivnit mikrostrukturu pórobetonu, i morfologii syntetizovaných CSH fází, proto je nutné tento parametr u vstupních surovin sledovat.



Graf 4.2 Distribuce velikosti částic křemičitých surovin

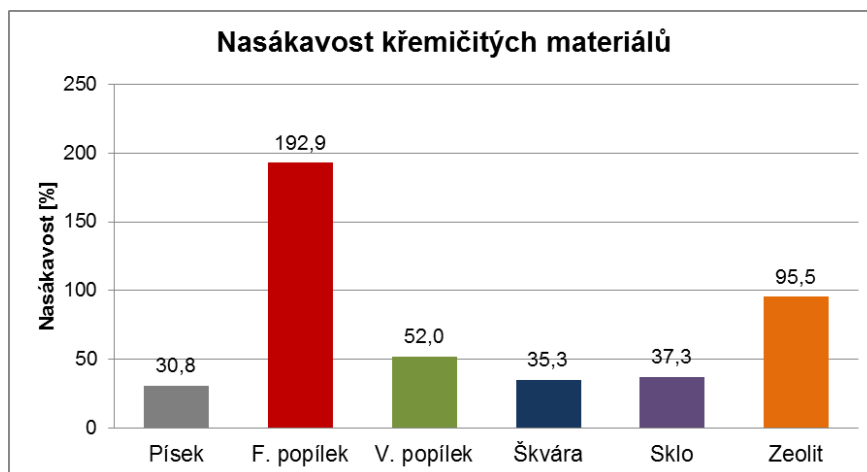


Graf 4.3 Křivka zrnitosti křemičitých surovin

Z Graf 4.2 je vidět, že písek oproti ostatním surovinám obsahoval více hrubších zrn v rozmezí 0,25-0,50 mm. Jako surovina, s největším podílem jemných částic v rozmezí 0,01-0,045 mm, se jevil fluidní popílek, který tuto frakci obsahoval přibližně o 50 % více než písek.

## Nasákavost

Jednou z hlavních vlastností z hlediska zpracovatelnosti, je právě nasákavost. Ta je závislá na tvaru jednotlivých zrn, jejich porozitě a měrnému povrchu. Pokud je materiál nasákavý příliš, může mít negativní dopad na zpracovatelnost pórobetonu.



**Graf 4.4 Nasákavost křemičitých materiálů**

Písek, škvára a sklo se nasákavostí příliš nelišily, hodnoty se pohybují v rozmezí 30-40 %, zeolit dosáhl téměř 100 % nasákavosti. Ovšem jednoznačně nejvíce nasákavým materiálem z vybraných surovin, je fluidní popílek, který vykázal nasákavost více než 190 % své hmotnosti. To je dáno právě vyšším měrným povrchem a otevřenou strukturou zrn popílku. Z toho hlediska je třeba sledovat změny v konzistenci a upravit množství vody v receptuře.

### **Souhrn základních charakteristik vstupních křemičitých surovin**

Hodnoty měrných hmotností, měrného povrchu a další charakteristiky byly zpracovány do následující tabulky.

**Tabulka 4.2 Základní charakteristiky vstupních křemičitých surovin**

Surovina	Velikost částic [mm]	Měrná hmotnost [kg/m <sup>3</sup> ]	Měrný povrch [m <sup>2</sup> /kg]	Nasákavost [%]
Písek	≤ 1,002	2700	308	30,8
F. popílek	≤ 0,224	2740	390	192,9
V. popílek	≤ 0,224	2100	337	52,0
Škvára	≤ 0,252	2610	298	35,3
Sklo	≤ 0,200	2560	293	37,3
Zeolit	≤ 0,252	2420	480	95,5

Měrný povrch vysokoteplotního popílku, skla a škváry se pohyboval v podobných hodnotách, jako měrný povrch křemičitého písku. O něco vyšší měrný povrch byl naměřen u fluidního popílku, což mohlo být dáno porézní charakteristikou zrn popílku. Z řady křemičitých surovin pak vystupoval zeolit svým vyšším měrným povrchem. Křivka zrnitosti nenaznačuje, že by zeolit vystupoval z řady vlivem vysokého podílu jemných částic, který by přesahoval ostatní suroviny. Proto jsou hodnoty vyššího měrného povrchu přikládány opět otevřené pórovitosti zrn.

## 5 ETAPA 2 – NÁVRH RECEPTUR, PŘÍPRAVA TĚLES, STUDIE MIKROSTRUKTURY

Na základě získaných hodnot a informací z první etapy byly navrženy další kroky, které jsou součástí etapy druhé. V první řadě byly navrženy poměry C/S, tyto byly vybrány po vzoru diplomové práce **Vliv technologie výroby popílkového pórobetonu na vznik tobermoritických fází** [28], jako C/S 0,73 a 1,0. Jedná se o poměry, které jsou hraniční pro tvorbu tobermoritu.

Jak se uvádí v první etapě, pro přípravu vzorků bylo použito vždy nehasené vápno a křemičitá složka. Poměry jednotlivých surovin byly vypočteny tak, aby byl dodržen stanovený poměr oxidů.

Co se týče teploty a délky autoklávování, předpokládá se, že teplota 170 °C je hraniční pro rozpouštění SiO<sub>2</sub>, a tedy i pro tvorbu dostatečně pevné struktury tvořenou převážně tobermoritem. Tvorba tobermoritu je teplotně závislá. 11 Å tobermorit se vytváří v rozmezí teplot 80-280 °C. Z toho důvodu byla jako nižší hraniční teplota zvolena právě 170 °C, a jako horní hraniční teplota 190 °C.

*Tabulka 5.1 Molární hmotnosti výchozích látek*

Prvek	Molární hmotnost [g/mol]
Ca	28
Si	40
O	16
<b>CaO</b>	<b>56</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>60</b>



## 5.1 NÁVRH RECEPTUR

Výpočet receptur vycházel z molárních hmotností oxidu vápenatého a oxidu křemičitého a jejich molárních poměrů 0,73 a 1,0. Molární hmotnosti jsou uvedeny v Tabulka 5.2 v této etapě. Dále byl do výpočtu zahrnut obsah SiO<sub>2</sub> v surovinách, stanovený v první etapě. Byly navrženy a použity následující receptury.

*Tabulka 5.2 Použité receptury pro přípravu zkušebních těles.*

Poměr oxidů [%]	Molární poměr C/S	
	0,73	1,00
CaO	40,52	48,27
SiO <sub>2</sub>	59,48	51,73
Poměr surovin [%]		
Vápno	40,8	48,5
Písek	59,2	51,5
Vápno	22,0	27,8
F. popílek	78,0	72,2
Vápno	27,8	34,5
V. popílek	72,2	65,5
Vápno	27,4	34,1
Škvára	72,6	65,9
Vápno	35,6	43,1
Sklo	64,4	56,9
Vápno	33,8	41,2
Zeolit	66,2	58,8

## 5.2 PŘÍPRAVA TĚLES

Z každé receptury bylo vyrobeno 6 sad zkušebních těles o velikosti 20×20×100 mm. Vážení vstupních surovin bylo provedeno s přesností na 0,01 g. Navážka na dvě formy byla 350 g. Suché složky byly pečlivě homogenizovány, poté bylo pozvolně přidáno množství vody takové, aby byla vytvořena konzistence tekuté kaše. Vzhledem k vysokému obsahu nehasného vápna, byla voda dodávána postupně v malých dávkách, aby bylo dosaženo rovnoměrného a bezpečného hašení. Takto připravená směs byla odlévána do předem vymazaných ocelových forem. Formy nebyly předeřtáté.

Množství vody potřebné pro dosažení podobné konzistence všech receptur připravených v této etapě se pohybovalo s hodnotou vodního součinitele  $w = 0,57$ . Výjimkou byla

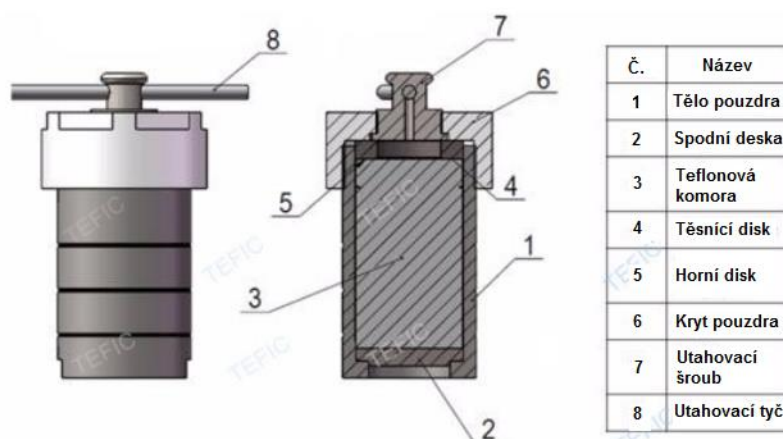
receptura s fluidním popílkem, kde bylo zapotřebí navýšit vodní součinitel na  $w = 0,77$ . Vodní součinitel je vztažen ke všem složkám, tedy k celé navážce.



**Obrázek 5.1** Ukázka zkušebních těles vyrobených z vápna a fluidního popílku. Světlejší barva těles vlevo je způsobena vyšším obsahem vápna, kdy byla tělesa vyrobena s poměrem C/S 1,00.

### 5.3 AUTOKLÁVOVÁNÍ

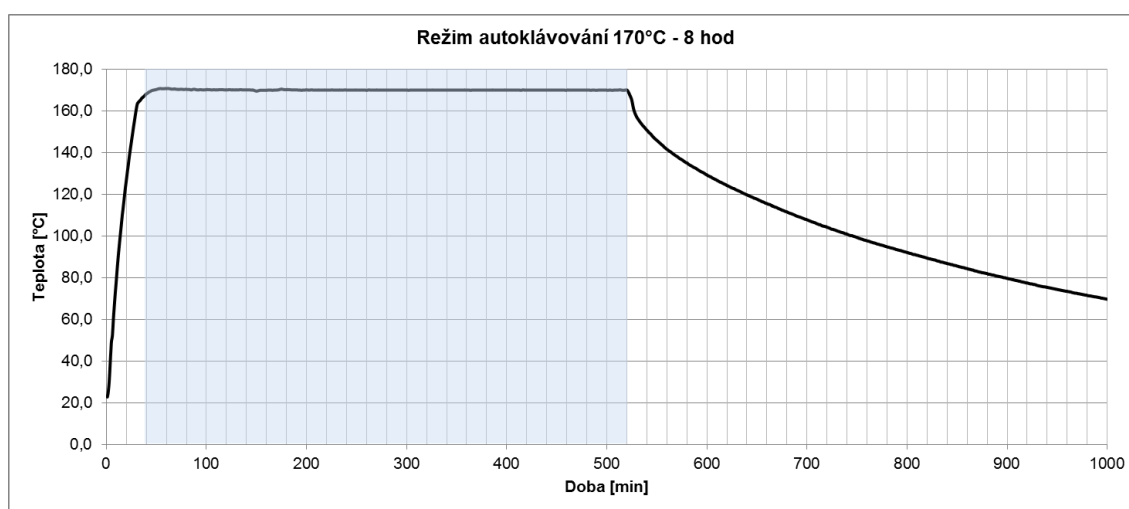
Hydrotermální reakce byla zajištěna pomocí autoklávování v autoklávovacích ocelových kapslích. Bylo zvoleno 6 režimů autoklávování, a to 170 °C v čase 4, 8, 16 hod, a 190 °C v čase 4, 8, 16 hod. Jako množství potřebné vody bylo použito 10-15 % objemu teflonové vložky. Oddělení vzorku od hladiny vody bylo zajištěno pomocí distančních podložek. Vzorky byly předem vysušeny při teplotě 40 °C po dobu minimálně 24 hodin. Autoklávování probíhalo v sušárně Memmert.



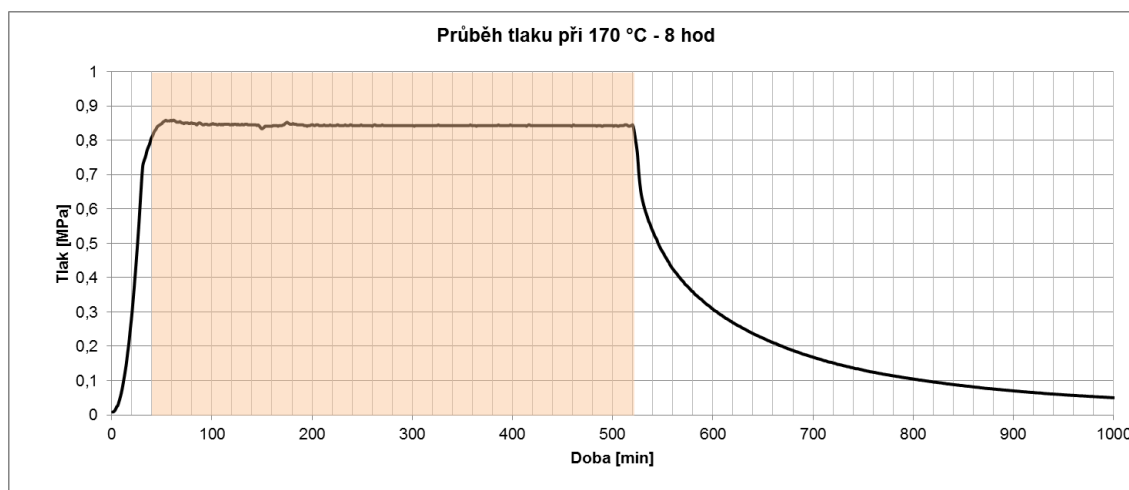
**Obrázek 5.2** Schéma autoklávovací kapsle. [35]



**Obrázek 5.3 Pohled do autoklávovací kapsle**



**Graf 5.1 Ukázka průběhu autoklávování při teplotě 170 °C po dobu výdrže 8 hod.**



**Graf 5.2 Vypočtený průběh tlaku páry během autoklávování při teplotě 170 °C po dobu výdrže 8 hod.**

Ze znázorněného průběhu autoklávování v Graf 5.1 je vidět, že náběh na požadovanou teplotu trval přibližně 40 minut, poté probíhala osmihodinová výdrž, a po uběhnutí potřebné doby autoklávování teplota pozvolna klesala přibližně dalších 8 hodin. V grafu je uveden pouze jeden ze šesti režimů autoklávování.

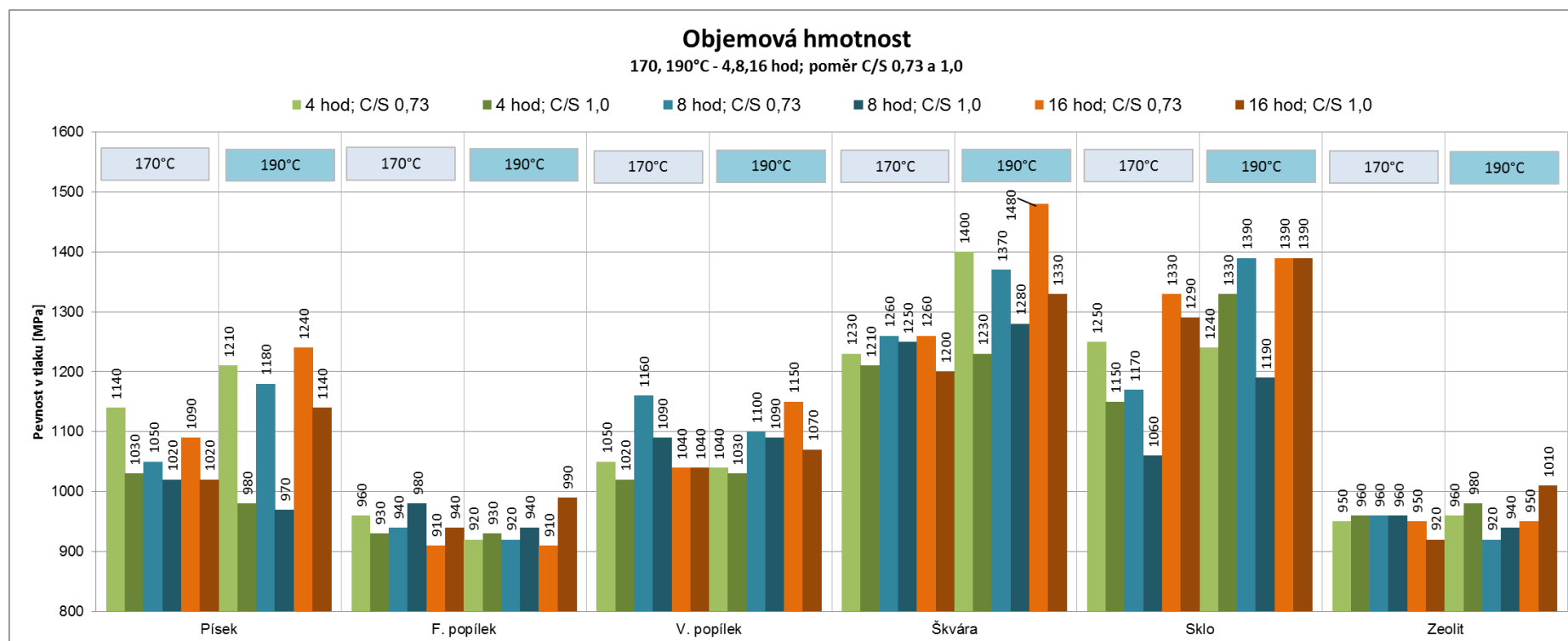
Výpočet tlaku páry byl proveden dle rovnice (1). Jedná se o zjednodušenou rovnici výpočtu tlaku nasycené páry. Rovnice je blíže popsána v kapitole 3.3.

$$\ln(P) = a + b \ln(T_r) + c[(\ln T_r)]^2 + d[(\ln T_r)]^4 + eT_r^5 \quad (1)$$

Tlak nasycené páry při teplotě 170 °C je dle teoretických výpočtů 0,84 MPa. Teplota během autoklávování kolísala  $\pm 0,1$  °C, a tak se tlak pohyboval od 0,84 do 0,85 MPa. Po ukončení 8 hodinové výdrže tlak během prvních 20 minut klesl téměř o 30 %, tedy na hodnotu 0,57 MPa, posléze klesal pozvolněji.

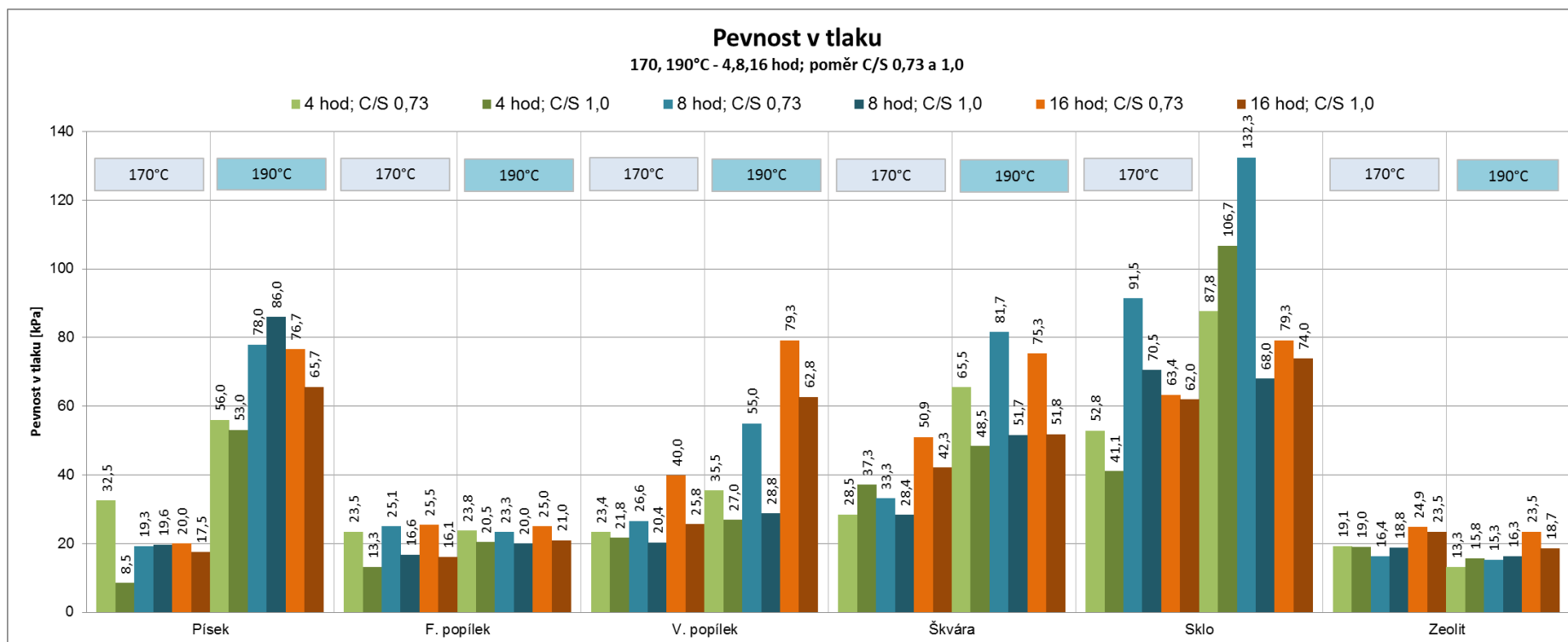
## **5.4 STANOVENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ**

Bylo provedeno stanovení objemových hmotností a pevností v tlaku autoklávovaných těles po vzoru ČSN EN 196-1 a ČSN EN 12390-7. Zkoušky byly provedeny na vysušených tělesech. Výsledné hodnoty jsou znázorněny v Graf 5.3 a Graf 5.4.



**Graf 5.3** Souhrnný graf objemových hmotností zkušebních těles vyrobených s poměrem oxidů C/S 0,73 a 1,0, autoklávovaných při teplotě 170 a 190 °C v časech 4,8 a 16 hodin.

Z přehledu objemových hmotností je zřejmé, že tělesa vyrobená z vápna a fluidního popílku, a vápna a zeolitu, vykazují nejnížší objemové hmotnosti. To, se také odrazilo na jejich nízké pevnosti v tlaku. Je pravděpodobné, že v tělesech nedošlo k tvorbě tobermoritu, nebo k jeho dostatečné krystalizaci. Naproti tomu tělesa vyrobená s použitím škváry a skla jako křemičité složky, dosahovala nejvyšších objemových hmotností. Jejich hutnost byla jedním z důvodů vyšších pevností v tlaku.



*Graf 5.4 Souhrnný graf pevností v tlaku zkušebních těles vyrobených s poměrem oxidů C/S 0,73 a 1,0, autoklávovaných při teplotě 170 a 190 °C v časech 4, 8 a 16 hodin.*

Nejvýraznější vzestup pevnosti v tlaku při vyšší teplotě autoklávování, byl zaznamenán u vzorků vyrobených z vápna a písku. To je dáno snadnějším rozpouštěním zrn křemene a tvorbě CSH fází při teplotě 190 °C. U těles vyrobených z vápna a fluidního popílku, nebo zeolitu, k žádnému posunu pevností při vyšší teplotě nedošlo. Nejvyšší pevnosti pak vykazoval vzorek s mletým sklem, jehož pevnost při molárním poměru C/S 0,73 a režimu autoklávování při 190 °C po dobu 8 hodin, byla o 40 % vyšší než u písku při stejném molárním poměru i autoklávování. Téměř u všech vzorků je pak zřejmé, že vyšší molární poměr C/S 1,0 zapříčinil pokles pevností.

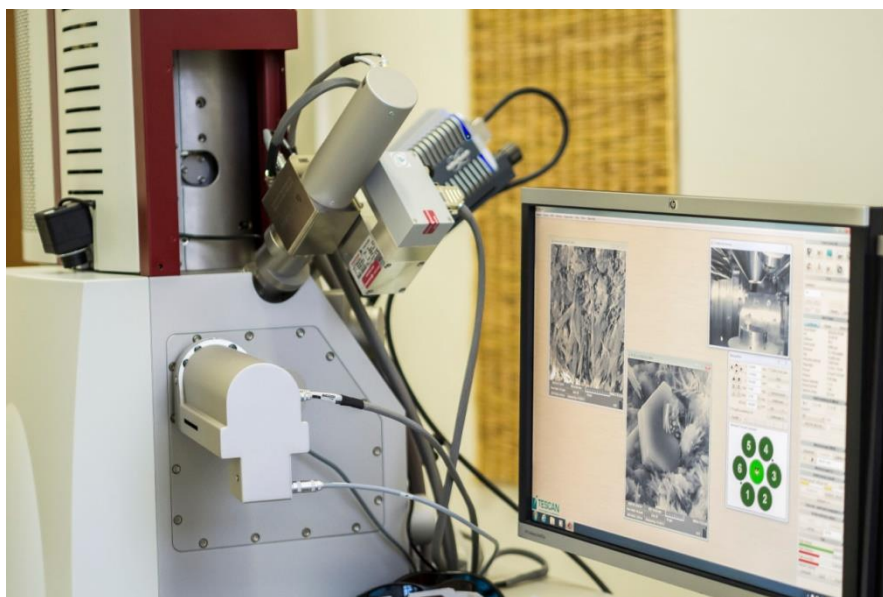
## 5.5 STUDIUM MIKROSTRUKTURY

Pro stanovení přítomnosti 11 Å tobermoritu a jiných minerálů byla zvolena rentgenová difrakční analýza, podpořena snímky ze skenovací elektronové mikroskopie. Vzorky byly předem vysušeny a zbaveny vnějších okrajů v tloušťce přibližně 1–2 mm. Byla použita pouze vnitřní část.

### Skenovací elektronová mikroskopie

Z vysušených vzorků byly vybrány reprezentační úlomky o velikosti přibližně 5×5×5 mm. Na vzorky byla nanесena tenká vrstvička zlata o tloušťce 300–400 Å pomocí přístroje Quorum Q150r. Pozlacené, nyní už vodivé, vzorky byly vloženy do těla mikroskopu TESCAN MIRA3 XMU, kde byla pomocí vakuace odstraněna zbytková vlhkost a vzduch.

Principem skenovací elektronové mikroskopie je zachytávání sekundárních signálů, které generují elektrony vlivem působení elektronového svazku na vzorek. Tento signál lze poté matematickou úpravou převést na informace o povrchu vzorku.



*Obrázek 5.4 TESCAN MIRA3 XMU*

## Rentgenová difrakční analýza

Metoda je založena na faktu, že krystalická mřížka každého minerálu má specifickou vzdálenost mezi dvěma rovnoběžnými plochami. Tato vzdálenost se označuje  $d$ . Při známé vlnové délce  $\lambda$  a naměřeném úhlu  $\theta$ , lze určit specifickou hodnotu  $d$ . Tento vztah je vyjádřen Braggovou rovnicí (3). Toto je podstatou určení krystalografického složení zkoumaného materiálu.

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (3)$$

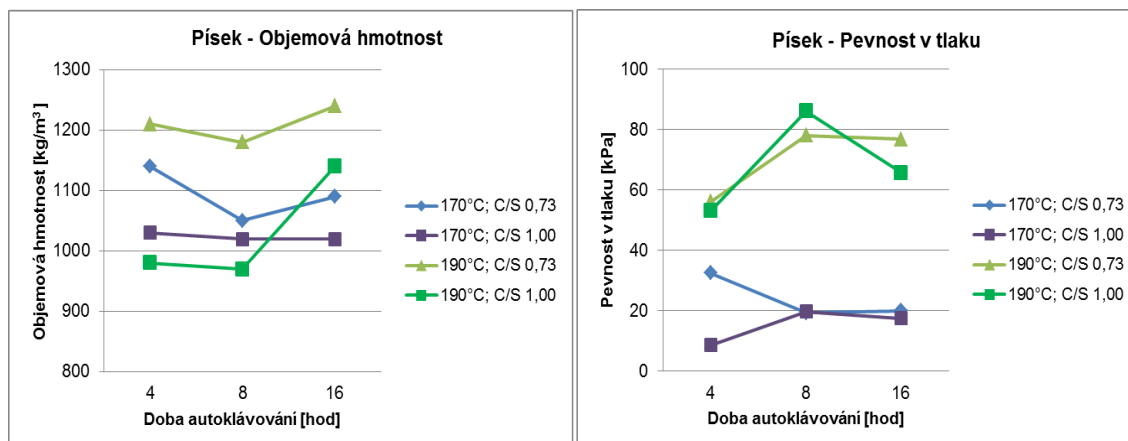
Vzorky zbavené okrajových ploch byly namlety na velikost  $< 0,5$  mm ve vibračním mlýně, poté v XRD-mlýně McCornie na velikost menší než  $20 \mu\text{m}$  s přídavkem isopropanolu. Po mletí byly sušeny při teplotě  $40^\circ\text{C}$  do ustálené hmotnosti. Takto připravený materiál byl naplněn do kyvet a podroben XRD analýze pomocí přístroje Empyrean Panalytical.



*Obrázek 5.5 Empyrean Panalytical.[34]*



### 5.5.1 Vápno + Písek

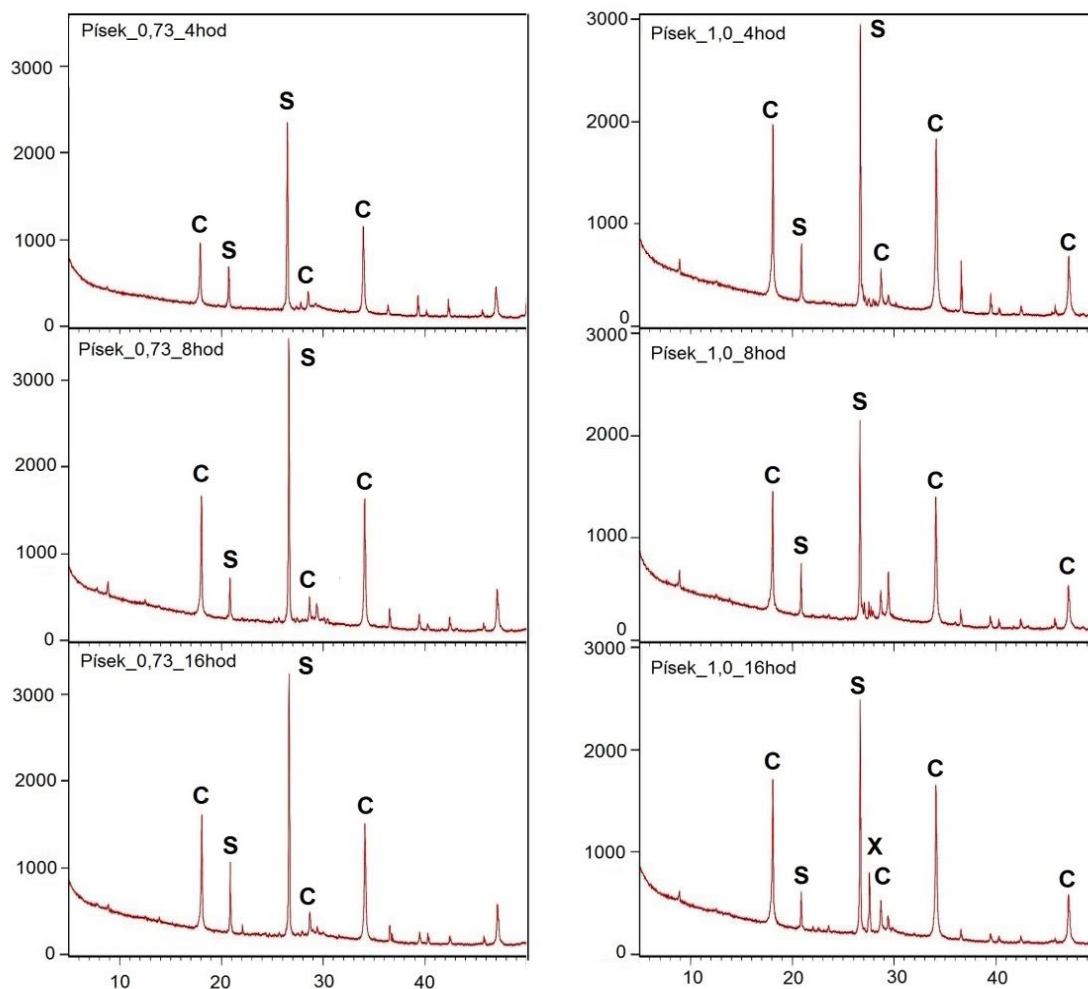


*Graf 5.5 Vápno s pískem - závislost objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku na délce a teplotě autoklávování.*

Při teplotě 170 °C je závislost objemové hmotnosti na délce autoklávování spíše klesající. Hodnoty jsou ovšem stále v rozmezí takovém, kdy se tato závislost dá považovat za zanedbatelnou. O něco významnější vliv má pak teplota autoklávování, kdy došlo ke změnám na obě strany. Jednak byla objemová hmotnost vzorku vyšší téměř o 20 % při molárním poměru C/S 0,73, na druhé straně došlo k nepatrnému snížení objemové hmotnosti při molárním poměru C/S 1,0. U stejné receptury pak došlo k 20% navýšení mezi časem 8 a 16 hodin.

Teplota má na pevnost v tlaku vzorků s pískem významný vliv. Nárůst pevnosti v tlaku byl zaznamenán 20-75 %. V čase se nárůst pevností ustálil při 8 hodinách autoklávování.

Tyto skutečnosti poukazují na snadnější rozpouštění  $\text{SiO}_2$  při 190 °C, kdy CSH gel a zrna vytvářejí hutnější a provázanější strukturu, a zároveň by mělo docházet ke snadnější tvorbě tobermoritu.

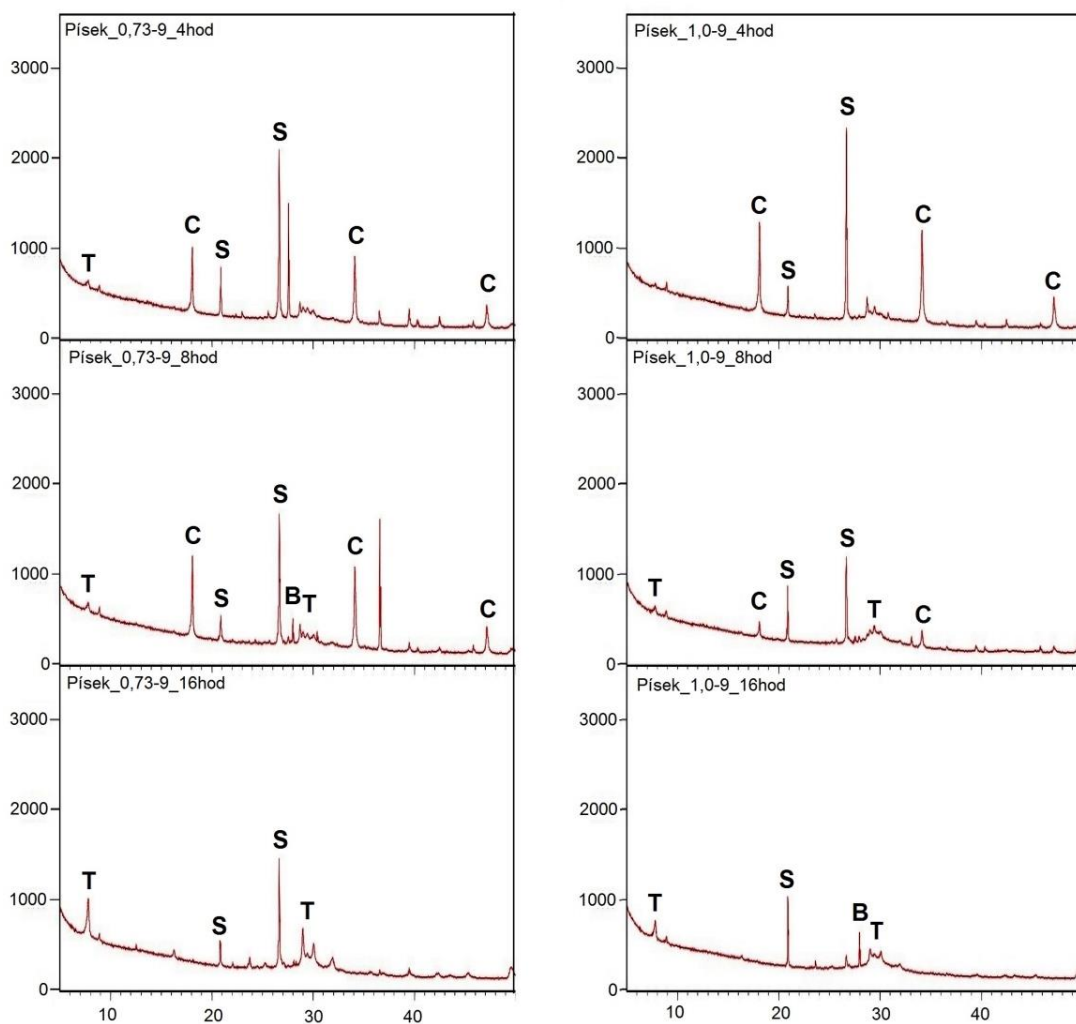


**XRD 5.1 Vápno + písek s molárním poměrem C/S 0,73 a 1,00 s teplotou autoklávování 170 °C v časech 4, 8 a 16 hodin.**

**( C= Portlandit; S= β-křemen; X= Xonotlit).**

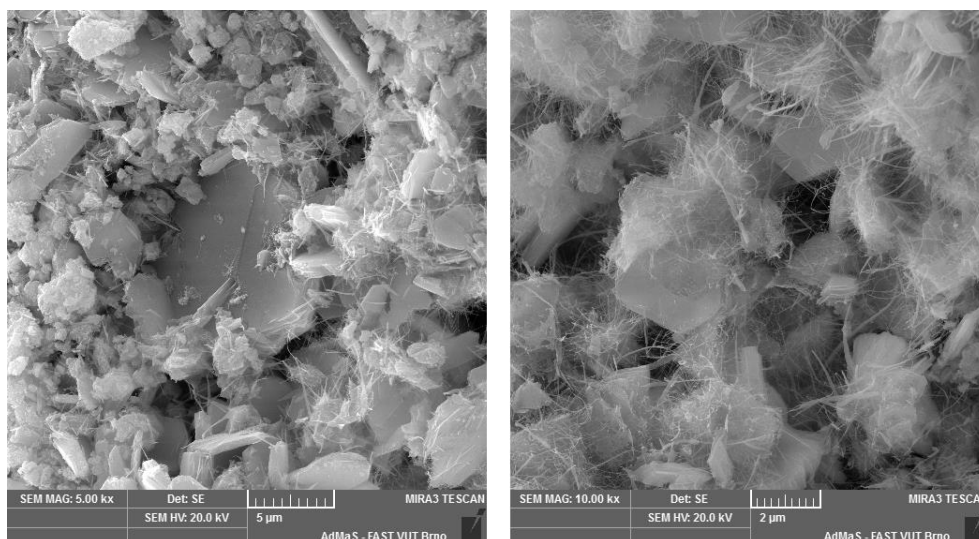
Ve vzorcích vyrobených ze směsi vápna a křemičitého písku byly pomocí analýzy detekovány jako majoritní minerály křemen a portlandit. Dle předpokladu, nedošlo ani u jednoho minerálu k výraznému rozpouštění hydrotermální reakcí při teplotě 170 °C. To je dáno jednak převahou  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , kdy nedocházelo k rozpouštění  $\text{SiO}_2$  zrn CSH fázemi, ale hlavně nízkou hraniční teplotou. Vytvořené podmínky nebyly dostačující pro reakci krystalických zrn  $\text{SiO}_2$ . Dokonce ani prodloužení doby autoklávování na 16 hodin při této teplotě nebylo dostačující pro tvorbu tobermoritu.

Při režimu autoklávování po dobu 16 hodin v nadbytku  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , došlo k tvorbě xonotlitu, což mohlo mít za následek snížení pevnosti. Právě molární poměr C/S 1,0 je takový, při kterém se xonotlit tvoří nejsnáze. Tobermorit detekován nebyl, proto je pravděpodobné, že se xonotlit tvořil přechodem jennitu do stabilní fáze. Jennit patří mezi nejsnáze tvořené CSH fáze, která je ovšem stabilní pouze do 130 °C, pak přechází v další minerály, jako právě xonotlit. Vzhledem k nízké teplotní stabilitě není jennit ve vzorku detekován.



**XRD 5.2 Písek s poměrem C/S 0,73 a 1,00 s teplotou autoklávování 190 °C v časech 4, 8 a 16 hodin.**  
*(T= 11 Å Tobermorit; C= Portlandit; S= β-křemen, B= Albit)*

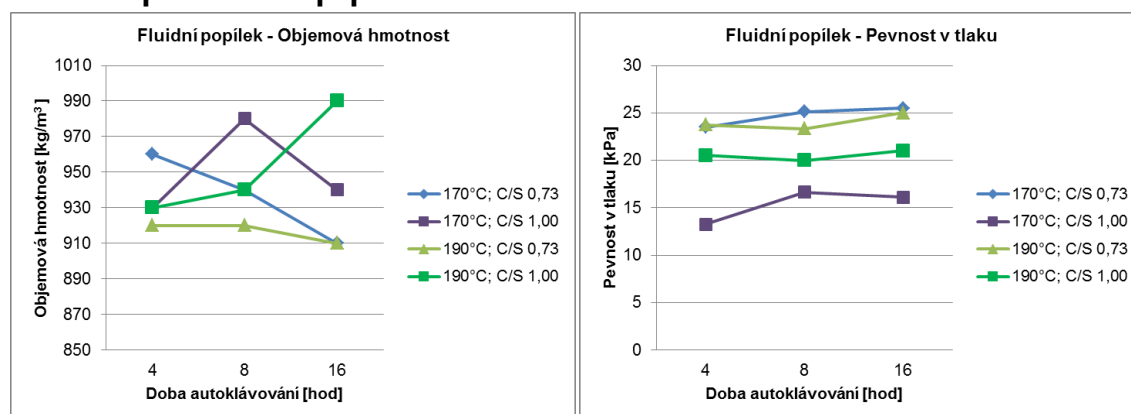
Z diagramu XRD 5.2 je patrné, že začalo docházet k rozpouštění křemene a reakci s portlanditem za vzniku tobermoritu. Dle velmi malé intenzity píku tobermoritu lze předpokládat, že bude slabě vykrystalizován. Při délce autoklávování 16 hodin již není detekován žádný portlandit při obou molárních poměrech C/S. Křemen zůstává přítomen i při 16 hodinách autoklávování, což je dáno právě jeho krystalickou morfologií. Při 190 °C a 16 hodinách, se u vzorku s poměrem C/S 1,0 slabě objevuje minerál albit ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ). Pravděpodobně byl minerál obsažen v písku.



**Obrázek 5.6 SEM snímky vzorku připraveného z vápna a písku s poměrem C/S 1,0, autoklávovaného při teplotě 190 °C po dobu 8 hod.**

Pro SEM analýzu byl vybrán vzorek s nejvyšší pevností, stejně tak tomu bude u dalších receptur. Na snímku je viditelná přítomnost CSH (I) fáze kolem zrn křemene ve formě dlouhých nanovláken. Na obou snímcích jsou pak viditelné hexagonální krystaly portlanditu, které prostupují strukturou.

### 5.5.2 Vápno + fluidní popílek

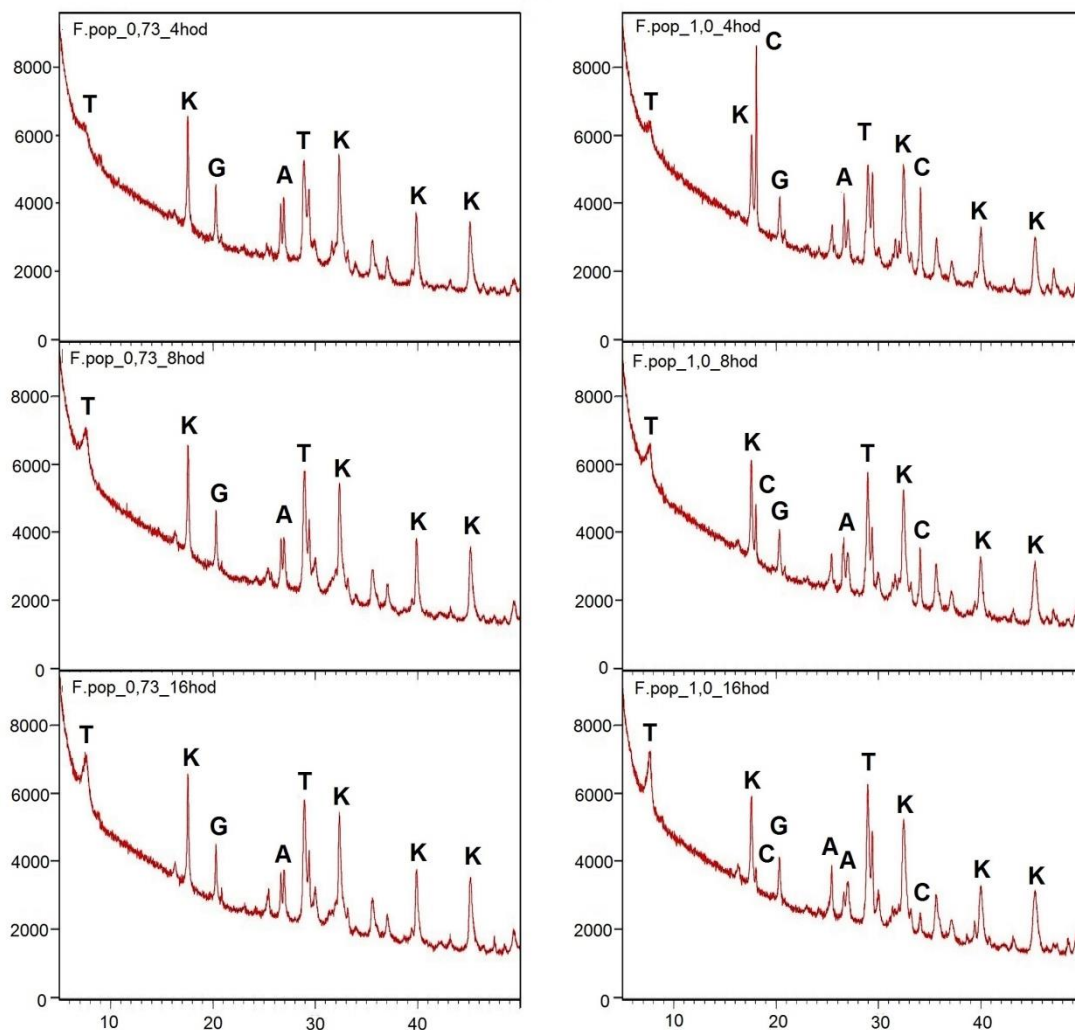


**Graf 5.6 Vápno s fluidním popílkem - závislost objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku na délce a teplotě autoklávování.**

Objemová hmotnost vzorků vyrobených z vápna a fluidního popílku s molárním poměrem C/S 0,73 autoklávovaných při teplotě 170 °C je tím nižší, čím delší byla doba autoklávování. Při stejném poměru, ale teplotě 190 °C zůstala objemová hmotnost v čase konstantní. U vzorku s poměrem C/S 1,0 a teplotě 170 °C byla objemová hmotnost významně vyšší v čase 8 hodin, ale při 16 hodinách posléze hodnota byla téměř shodná s počáteční hodnotou.

Závislost pevnosti v tlaku na teplotě není u vzorků s fluidním popílkem zcela jednoznačná. Nejvyšších hodnot nabyl vzorek vyroben s molárním poměrem C/S 0,73

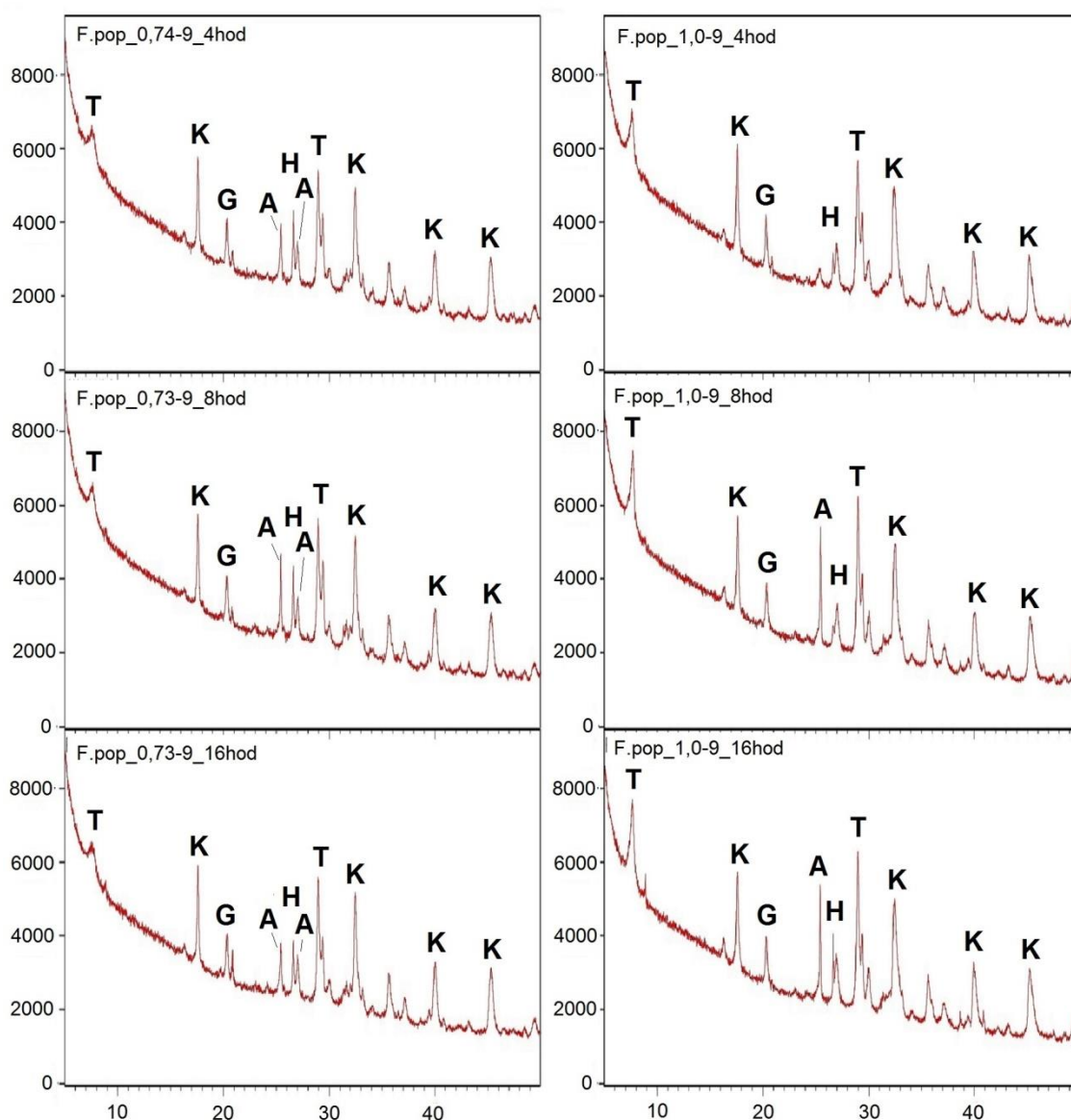
autoklávovaný při 170 °C, a při stejné teplotě s poměrem C/S naopak vykázal pevnosti nejnižší. Ani doba autoklávování nevykázala vliv na pevnost.



**XRD 5.3 Fluidní popílek s molárním poměrem C/S 0,73 a 1,00 s teplotou autoklávování 170 °C v časech 4, 8 a 16 hodin.**

*(T = 11 Å Tobermorit; C = Portlandit; K = Katoit, A =  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, G = Gypsit)*

Dle XRD analýzy byly detekovány, ve vzorku s použitím fluidního popílku jako křemičité složky, minerály tobermorit, katoit,  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, portlandit a gypsit. Dále je viditelný vysoký podíl amorfni fáze. U obou receptur, tedy s molárním poměrem C/S 0,73 i 1,0, došlo k postupné krystalizaci tobermoritu v závislosti na délce autoklávování. Přesto byla délka 4 hodin a teplota 170 °C již dostačující pro jeho tvorbu. Minerál katoit je přítomný díky vyššímu množství Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve fluidním popílku. Jedná se o takzvanou CASH fázi se vzorcem Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sup>3</sup> · x(OH)<sub>4x</sub> pro x=1,5–3. V receptuře s poměrem C/S 1,0 byla v kratším čase autoklávování převaha portlanditu, který se při 16 hodinách spotřeboval do CSH. Minerál gypsit (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) je přítomen pouze ve vzorcích vyrobených z fluidního popílku. Důvodem jeho přítomnosti je vysoký obsah SO<sub>3</sub> v popílku, který činí 5,36 %.

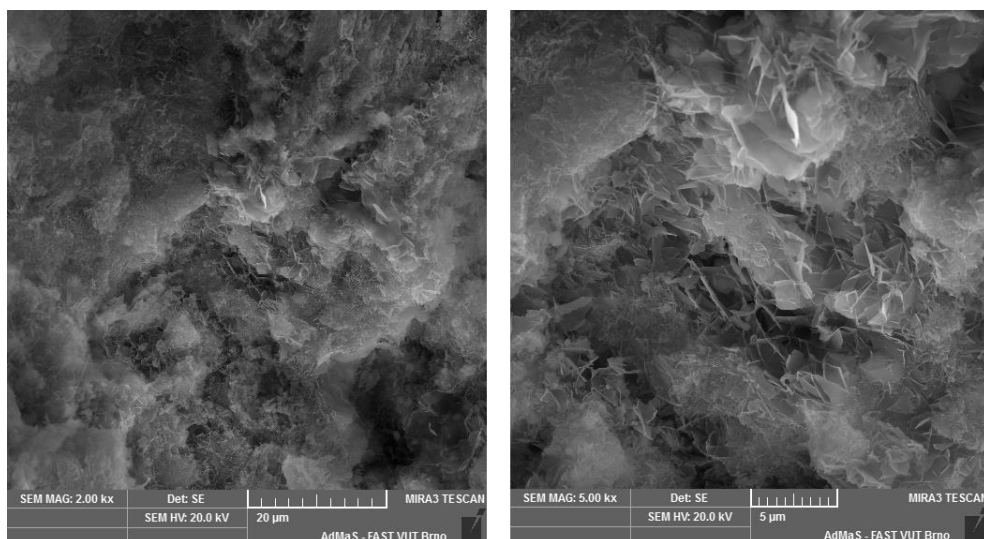


**XRD 5.4 Fluidní popílek s poměrem C/S 0,73 a 1,00 s teplotou autoklávování 190 °C v časech 4, 8 a 16 hodin.**

*(T = 11 Å Tobermorit; G = Gypsit; K = Katoit, A =  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, H = Hillebrandit)*

Při 190 °C nedocházelo k výrazným morfologickým změnám oproti vzorkům autoklávovaným při 170 °C. Stále je v poměrně intenzivních pících detekován tobermorit, katoit a  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH. Píky tobermoritu jsou při molárním poměru C/S 1,0 o něco výraznější. Tato skutečnost může být dána vyšším obsahem Ca(OH), které se spotřebovalo do reakce, nebo tvorbou Al-substituovaného tobermoritu díky obsahu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v popílku. I při této teplotě je detekovaný gypsit, jehož intenzita se nijak nemění v závislosti na teplotě, nebo době autoklávování.

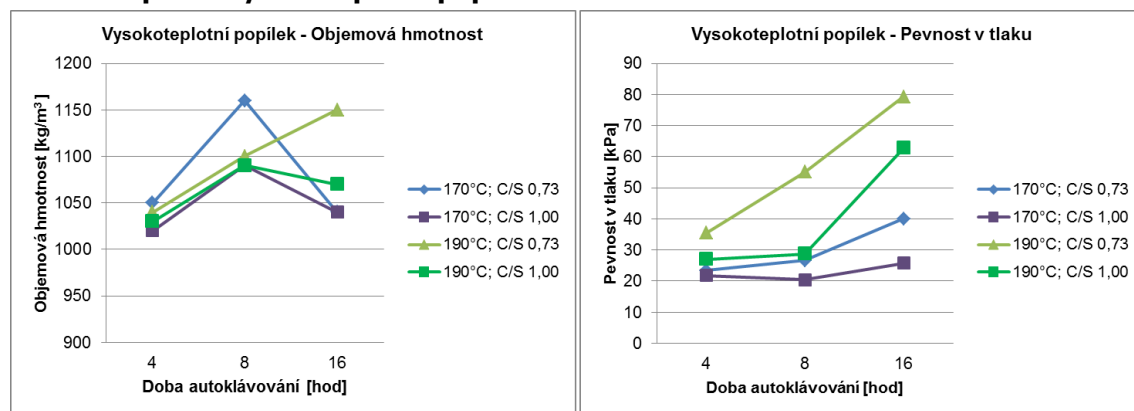




**Obrázek 5.7 SEM snímky vzorku připraveného z vápna a fluidního popílku s poměrem C/S 0,73 autoklávovaného při teplotě 170°C po dobu 16 hod.**

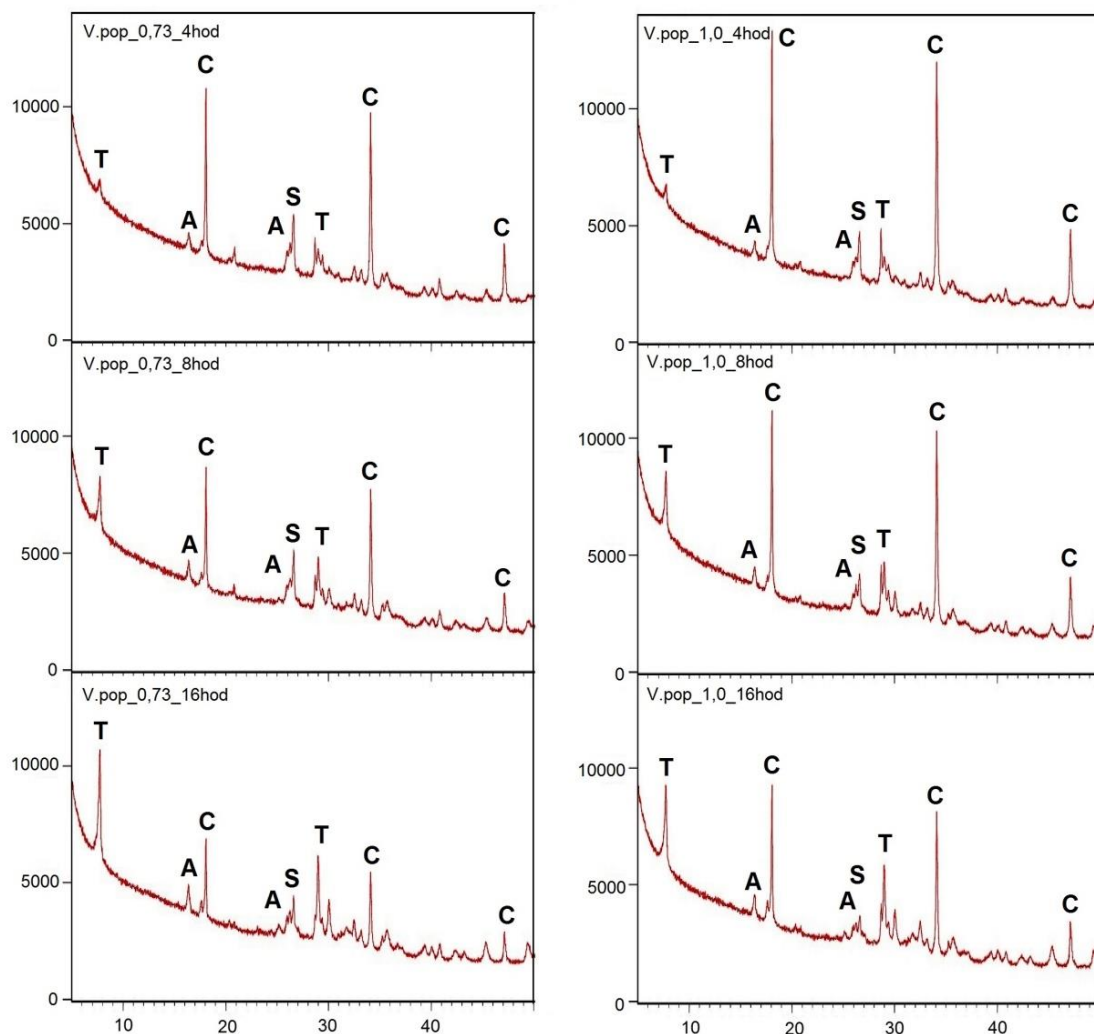
Na Obrázek 5.7 je viditelná amorfnní fáze křemene pokrytá tenkou vrstvou CSH gelu. Po přiblížení jsou pak viditelné fólie tobermoritu. Takto špatně vykrytalizovaný tobermorit, přesto že je obsažen ve vyšší míře, než ve vzorku s pískem, není dostatečný pro vytvoření pevné struktury. To je jedním z důvodů nízkých pevností vzorků při všech režimech autoklávování.

### 5.5.3 Vápno + Vysokoteplotní popílek



**Graf 5.7 Vápno s vysokoteplotním popílkem - závislost objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku na délce a teplotě autoklávování.**

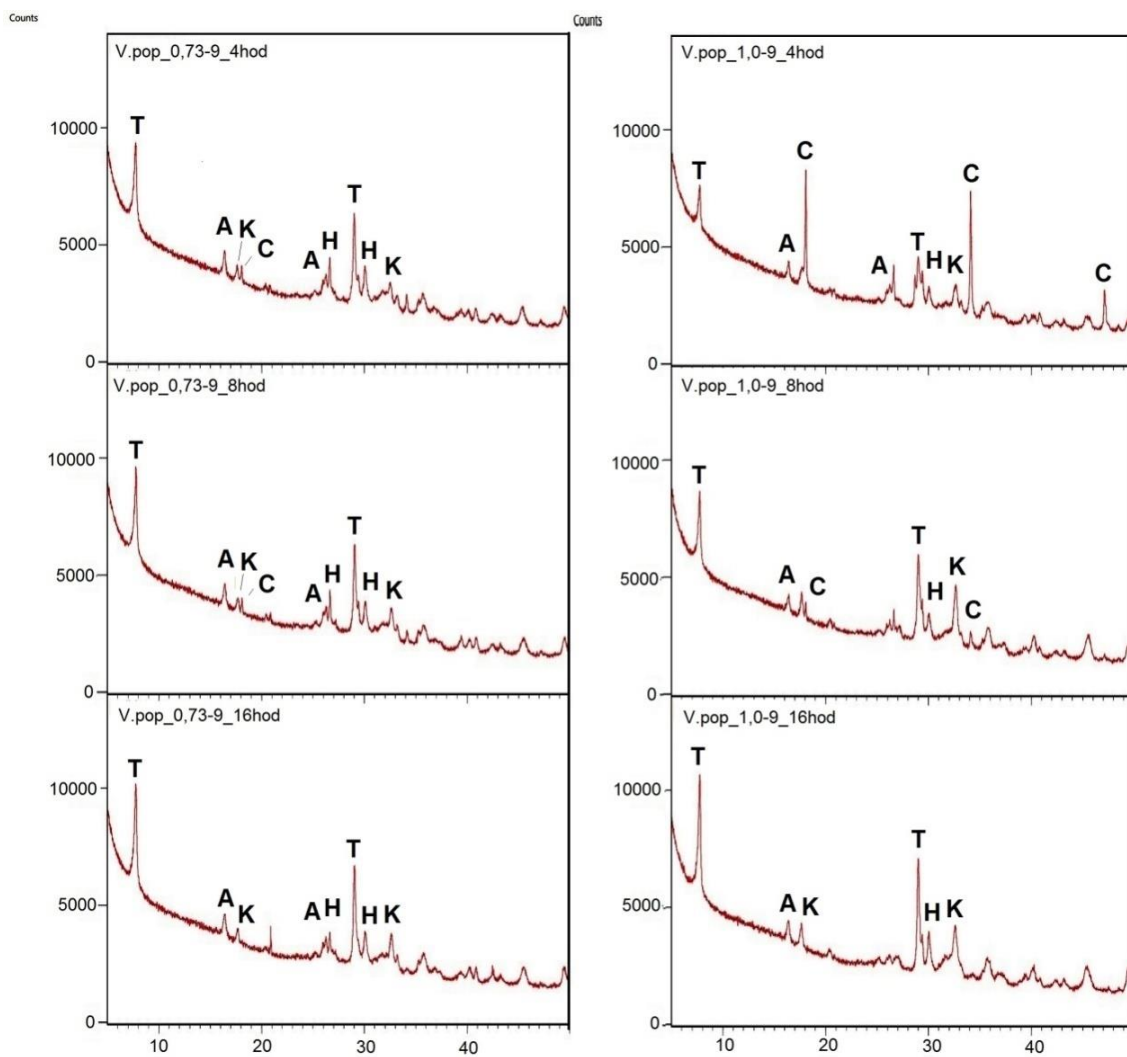
Vzorek vyrobený z vápna a vysokoteplotního popílku vykázal závislost pevnosti v tlaku na teplotě autoklávování i délce autoklávování. Pevnost v tlaku těles vzrostla téměř o 60 % proti počáteční hodnotě při 170 °C a 4 hodinách. Při srovnání s referenční recepturou, tedy s křemičitým pískem, bylo dosaženo srovnatelných pevností při poměru C/S 0,73 v čase 16 hodin a teplotě 190 °C.



**XRD 5.5** Vysokoteplotní popílek s poměrem C/S 0,73 a 1,00 s teplotou autoklávování 170 °C v časech 4, 8 a 16 hodin.  
(T= 11 Å Tobermorit; C= Portlandit; S= β-křemen, A= α-C<sub>2</sub>SH)

Při poměru C/S 0,73 je viditelná jasná závislost tvorby tobermoritu na délce autoklávování. Teplota 170 °C je již dostačující pro reakci CaO s SiO<sub>2</sub>. S časem se spotřebovává i přítomný portlandit ve prospěch tobermoritické fáze. Při vyšším poměru C/S pak dochází k přebytku Ca(OH)<sub>2</sub>, což může mít negativní vliv na mechanické vlastnosti. Dále byl detekován α-C<sub>2</sub>SH, který je v čase neměnný.

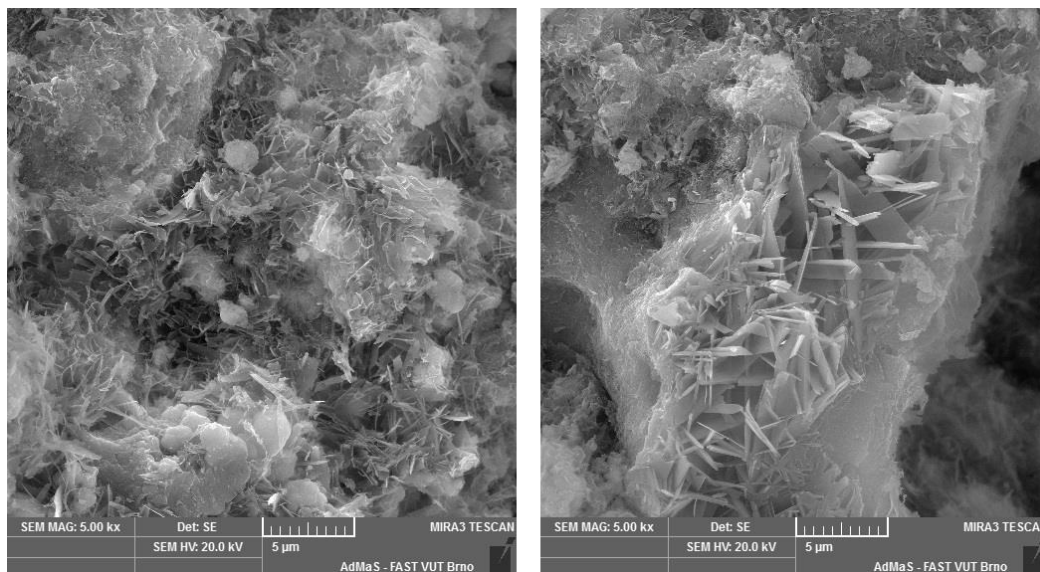




**XRD 5.6 Vysokoteplotní popílek s poměrem C/S 0,73 a 1,00 s teplotou autoklávování 190 °C v časech 4,8 a 16 hodin.**

(T= 11 Å Tobermorit; C= Portlandit; K= Katoit; H= Hillebrandit, A=  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH)

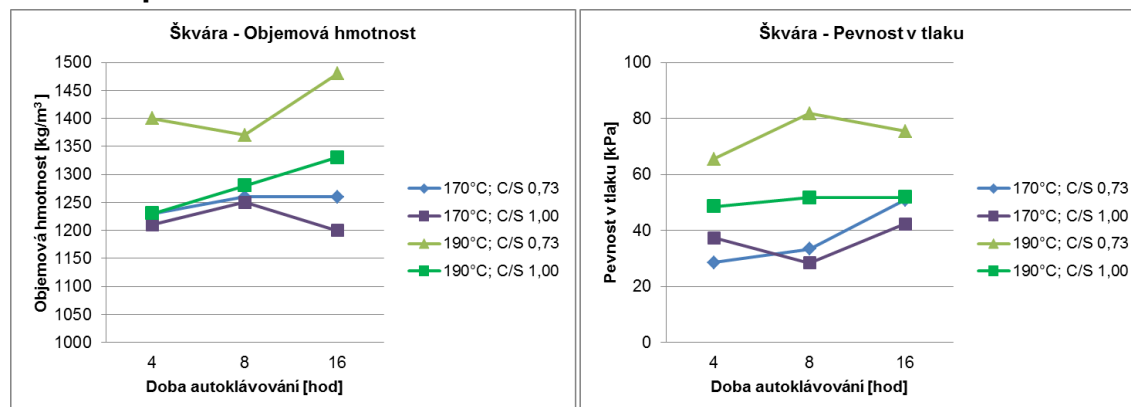
Při teplotě 190 °C docházelo k změnám krystalografického složení vzorků. Je již detekovaný katoit. teplota 170 °C byla nejspíš nedostatečná pro reakci hlinitokřemičitanů ve prospěch katoitu. Intenzita tobermoritu je při poměru C/S 0,73 téměř stejná, kdežto při poměru C/S 1,0 je zprvu při 4 hodinách nižší, ale v 16 hodinách dosahuje nejvyšších hodnot.



**Obrázek 5.8 SEM snímky vzorku připraveného z vápna a fluidního popílku s poměrem C/S 0,73 autoklávovaného při teplotě 190°C po dobu 16 hod.**

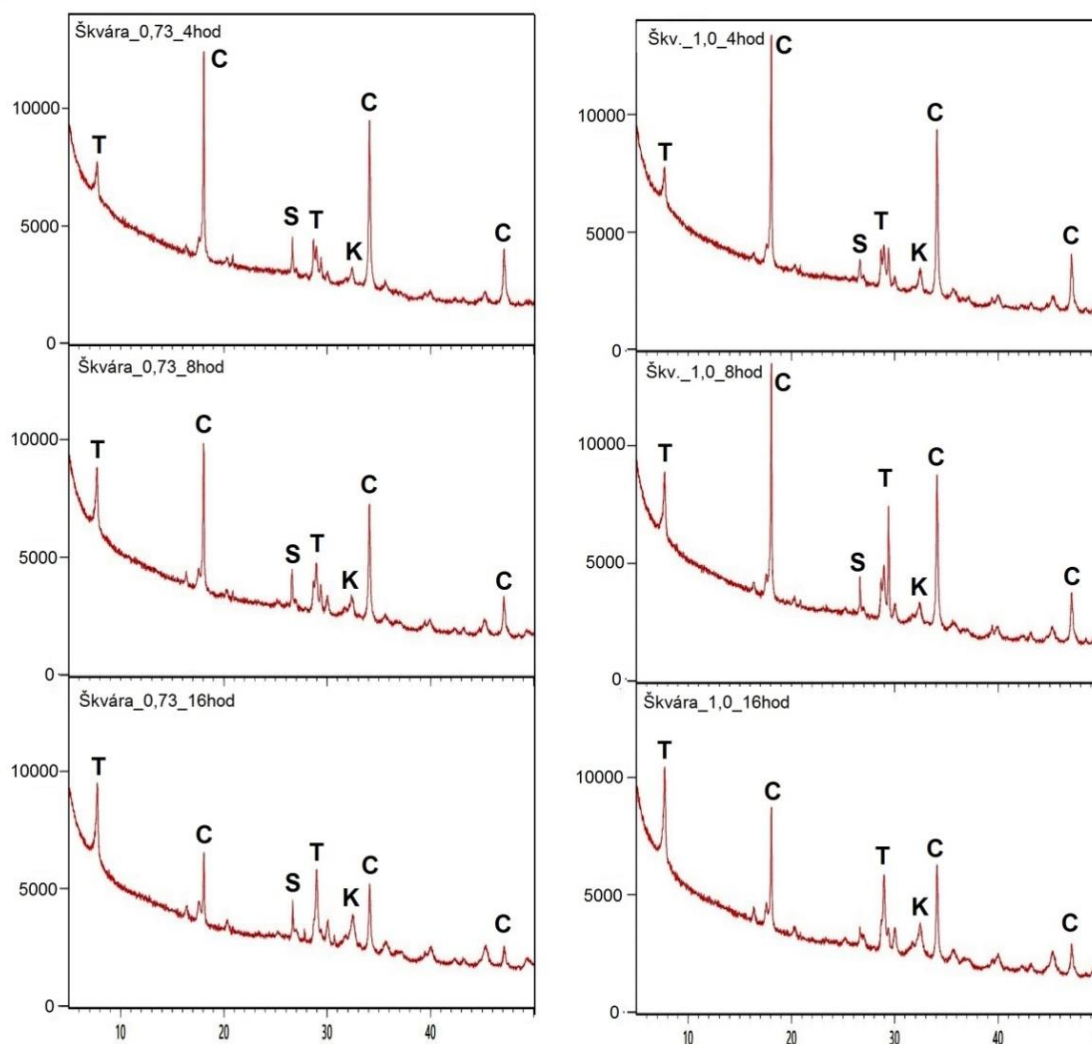
Na snímcích je viditelný tobermorit v podobě lístečků i v podobě vláken, vykrystalizovaných na amorfním zrně. Dále jsou viditelné hydrogranáty, tedy katoit v počáteční fázi krystalizace.

#### 5.5.4 Vápno + Škvára



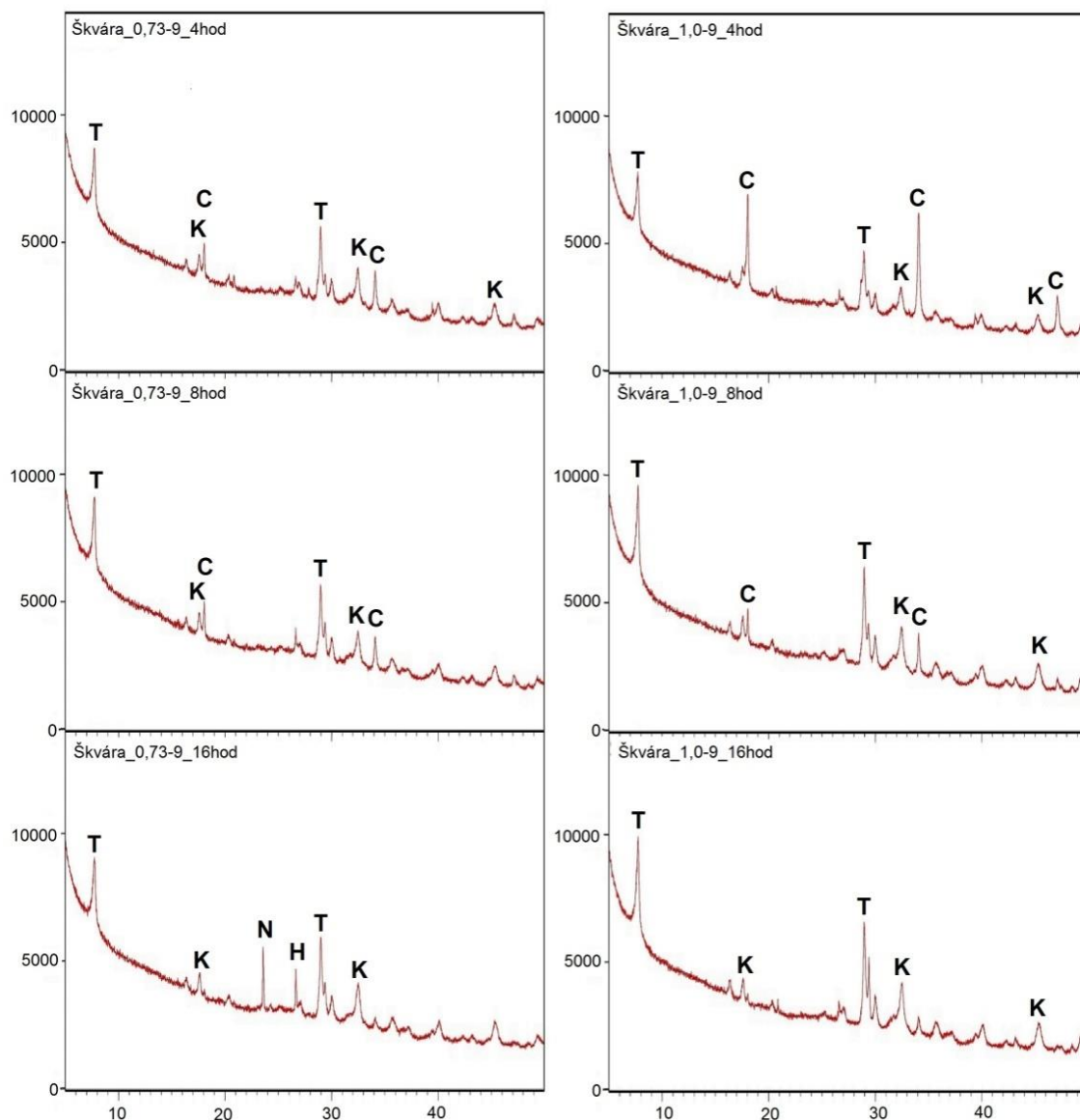
**Graf 5.8 Vápno se škvárou - závislost objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku na délce a teplotě autoklávování.**

Jak tomu bylo doposud u předešlých vzorků, i u vzorků s použitou škvárou má poměr C/S 1,0 poměrně nižší pevnosti v tlaku, než C/S 0,73. Stejně jako u písku, i zde hraje roli teplota autoklávování, kdy při 190 °C došlo k tvorbě hutnější a pevnější struktury vlivem rozpouštění SiO<sub>2</sub> a obsahem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nejlepším poměrem C/S a procesem autoklávování pro škváru, je C/S 0,73 při 190 °C a 8 hodinách.



**XRD 5.7 Škvára s poměrem C/S 0,73 a 1,00 s teplotou autoklávování 170 °C v časech 4,8 a 16 hodin**  
**(T = 11 Å Tobermorit; C = Portlandit; S = β-křemen, K = Katoit)**

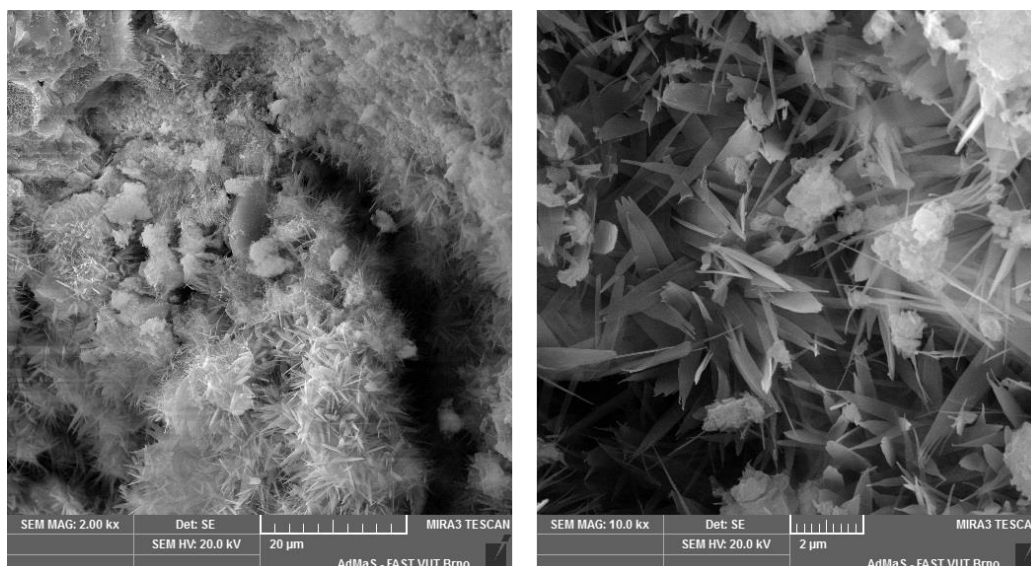
Stejně jako u vysokoteplotního popílku, i zde můžeme sledovat majoritní zastoupení portlanditu společně s tobermoritem a amorfni fází. Dle analýzy vzorek obsahoval také krystalický křemen, který se při 170 °C nijak nerozpouštěl. Ovšem Zvýšení poměru C/S na 1,0 mělo příznivý vliv na jeho rozpustnost, a zároveň na tvorbu tobermoritu. Dále byl ve vzorku obsažen katoit ve slabě krystalické morfologii.



**XRD 5.8 Škvára s poměrem C/S 0,73 a 1,00 s teplotou autoklávování 190 °C v časech 4, 8 a 16 hodin**  
*(T= 11 Å Tobermorit; C= Portlandit; K= Katoit; H= Hillebrandit; N= Anortit)*

Při 190 °C a 16 hodin byl u vzorku, vyrobeném v poměru C/S 0,73 detekován, mimo minerály obsažené už ve vzorcích při 170 °C, také anortit a hillebrandit. Anortit je minerál definovaný chemickým vzorcem  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_2\text{O}_8$  vyskytující se v zrnitých, snadno štěpných agregátech. Hillebrandit ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$ ) má pravoúhlé destičkovité krystaly v podobě nanovláken. Tvorbu anortitu a hillebranditu podpořil pravděpodobně obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve škváře. Ovšem každá jinak. V případě anortitu došlo k zabudování Al do struktury, naproti tomu v případě hillebranditu působil Al jako katalyzátor. Hillebrandit se snadněji tvoří v alkalickém prostředí, ale je stabilní jen ve velmi malém teplotním rozmezí.

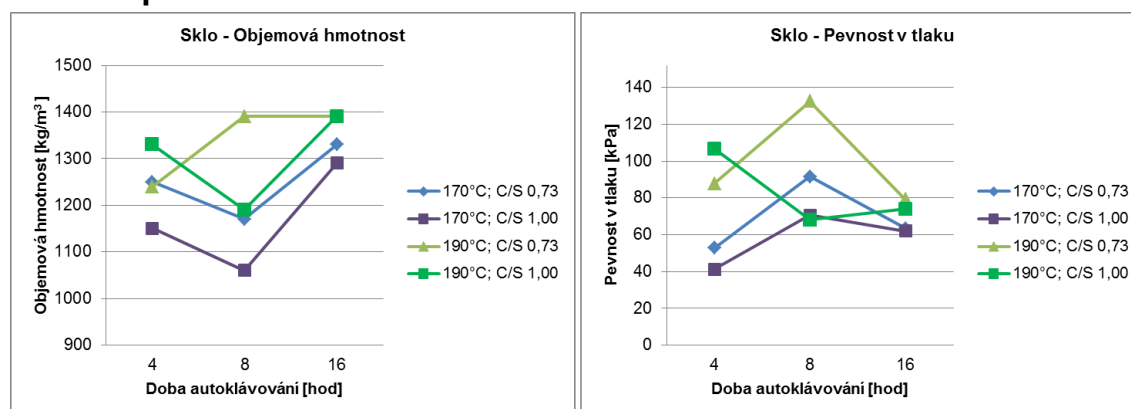
Oproti předchozím režimům autoklávování, došlo k razantnímu poklesu obsahu portlanditu.



**Obrázek 5.9 SEM snímky vzorku připraveného z vápna a škváry s poměrem C/S 0,73 autoklávovaného při teplotě 190°C po dobu 8 hod.**

Na snímcích vzorku vyrobeného z vápna a škváry v poměru C/S 0,73 autoklávovaného při teplotě 190 °C po dobu 8 hodin, je viditelný vykrystalizovaný tobermorit a CHS gel. Tobermorit má morfologii typu jehliček, nebo tenkých vláken. Na snímku vlevo je vidět také krystal portlanditu, který je zabudovaný do struktury.

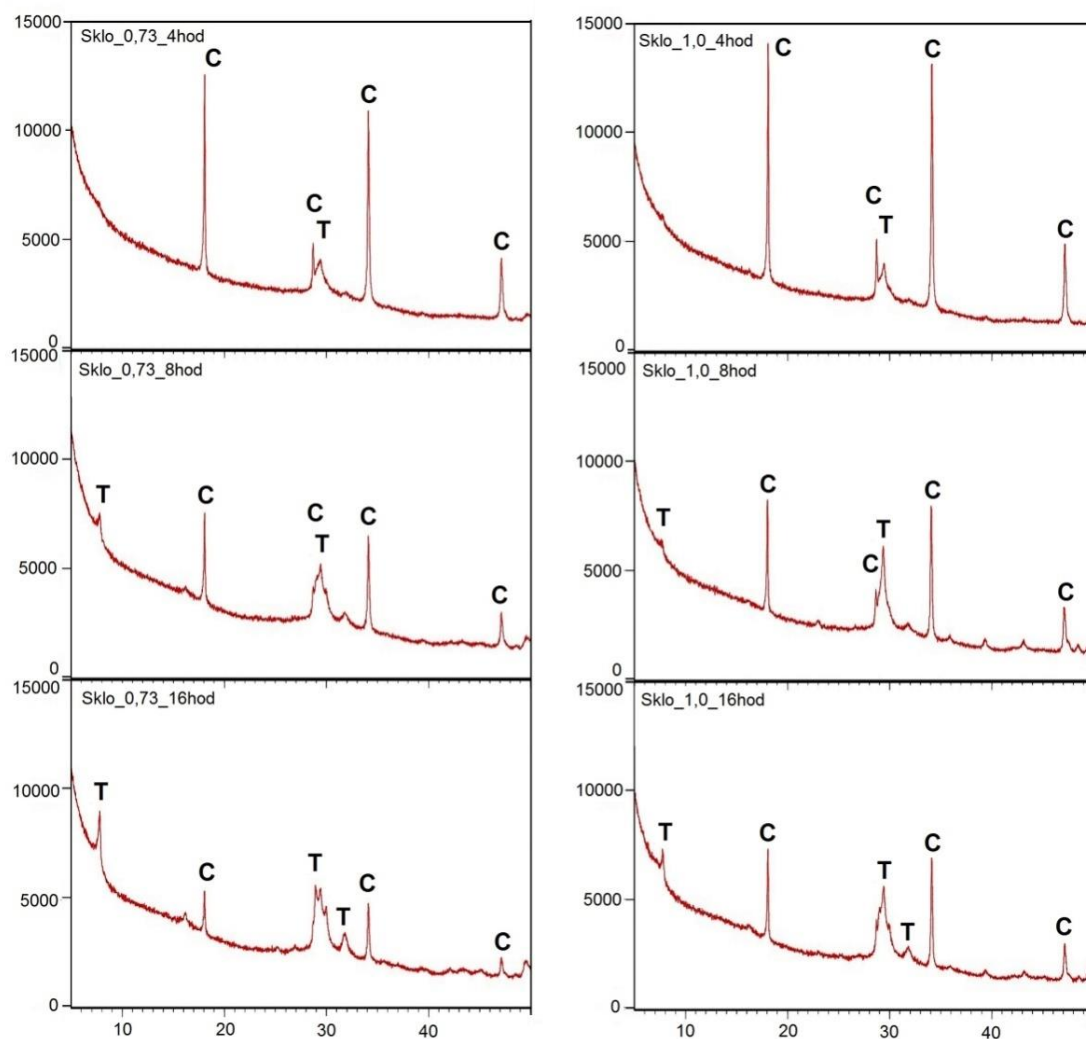
### 5.5.5 Vápno + Sklo



**Graf 5.9 Vápno se sklem- závislost objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku na délce a teplotě autoklávování.**

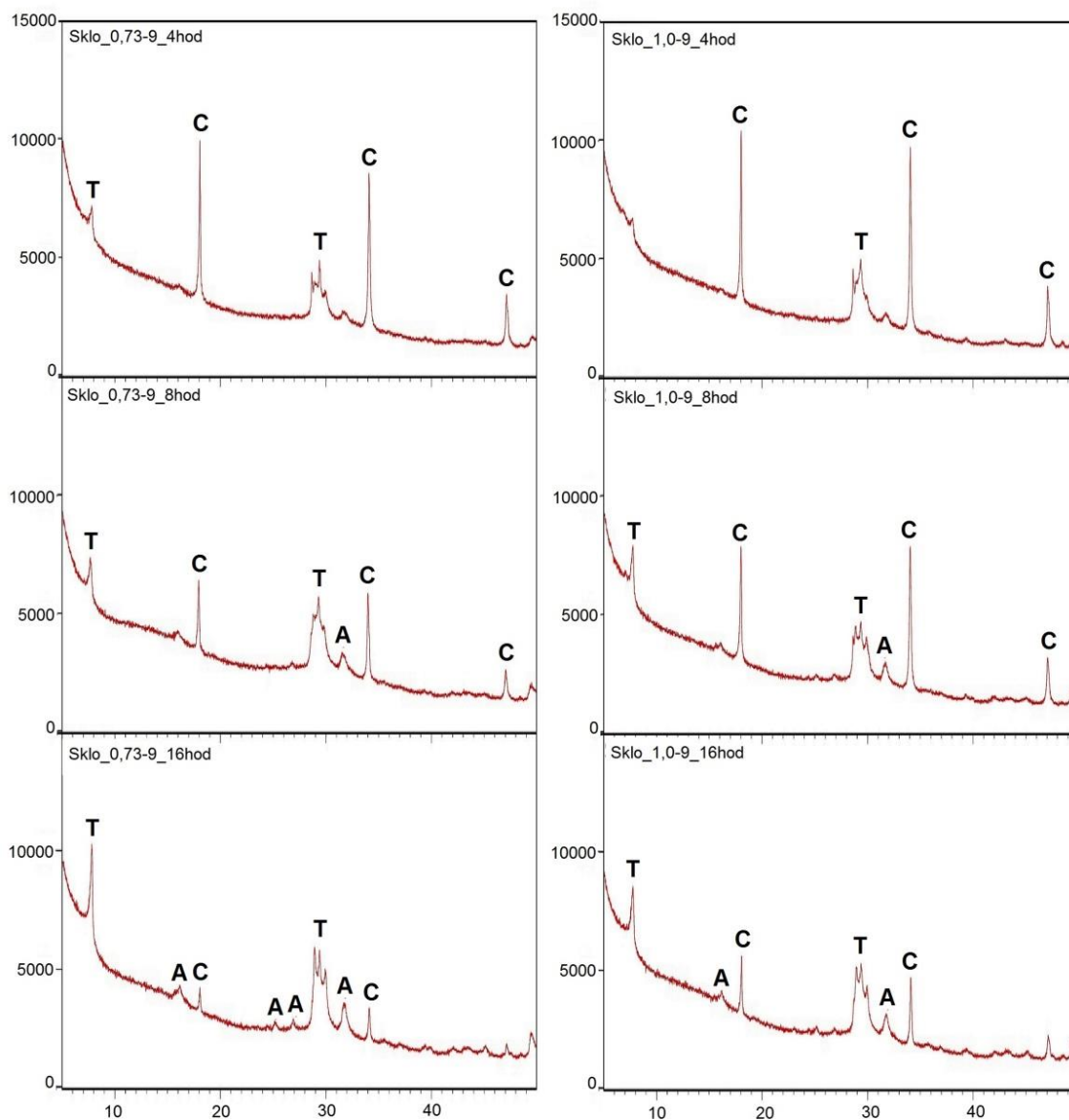
Nejvyšší pevnosti dosáhl vzorek s C/S 0,73 při teplotě autoklávování 190 °C v čase 8 hodin. Tento vzorek dosáhl nejvyšších pevností i v porovnání se všemi ostatními recepturami. Může to být dáno skutečností, že obalové sklo obsahuje amorfni a vysoce reaktivní oxid křemičitý.





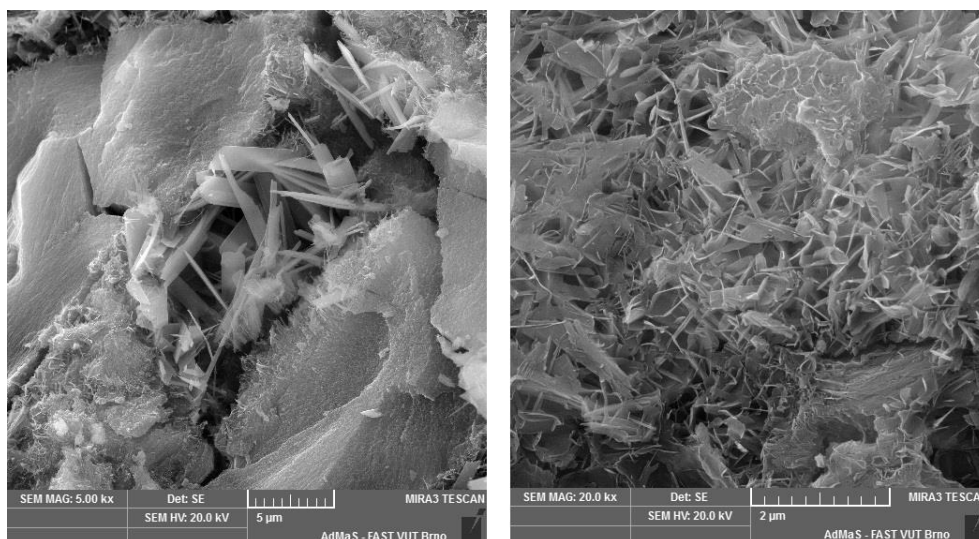
***XRD 5.9 Sklo s poměrem C/S 0,73 a 1,00 s teplotou autoklávování 170 °C v časech 4,8 a 16 hodin  
(T= Tobermorit; C= Portlandit)***

Vzhledem k čistotě obou složek použitých pro výrobu vzorků, tedy vápna a skla, se předpokládala přítomnost pouze CSH fází a portlanditu. Tento předpoklad byl potvrzen XRD analýzou, kde byly detekovány pouze dva minerály, a to portlandit a tobermorit. Čas 4 hodiny byl pro oba poměry nedostačující na krystalizaci tobermoritu, který je viditelný pouze okolo 30° jako nízký pík. Při 16 hodinách je intenzita jeho píků výraznější a viditelná i okolo 8°. Obsah portlanditu v delších časech autoklávování klesal.



***XRD 5.10 Sklo s poměrem C/S 0,73 a 1,00 s teplotou autoklávování 190 °C v časech 4,8 a 16 hodin  
(T= Tobermorit; C= Portlandit; A=  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH)***

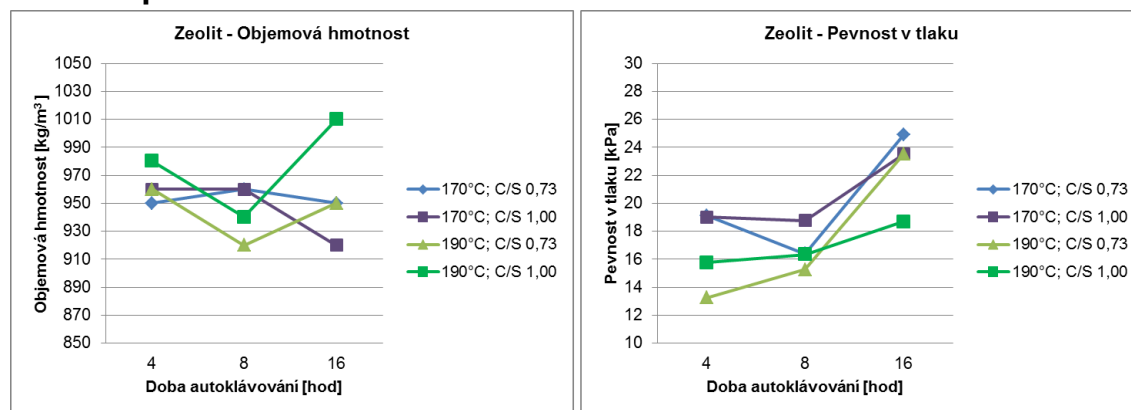
Dále byl detekován  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH při teplotě 190 °C a čase 8 i 16 hodin. U vzorku s C/S 0,73 a 16 hodin je pík tobermoritu viditelný s nejvyšší intenzitou, zároveň píky portlanditu jsou nejnižší. Minerál  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH se tvoří v přebytku Ca(OH)<sub>2</sub>. Z nadbytku amorfního křemene a Ca(OH)<sub>2</sub>, které nebyly spotřebovány v tobermoritu, se tvořil tento velmi stabilní minerál.



**Obrázek 5.10** SEM snímky vzorku připraveného z vápna a skla s poměrem C/S 0,73 autoklávovaného při teplotě 190 °C po dobu 8 hod.

Na snímku vlevo jsou vidět amorfnní zrna  $\text{SiO}_2$ , ze kterých do pórů vyrůstají krystalky dobře vykrystalizovaného tobermoritu. Zároveň je viditelná mezera mezi tobermoritem a amorfnním zrnem. To je způsobeno rozpouštěním křemene. Mezi tobermoritem a zrnem vzniká tenká vrstvička rozpouštějícího se křemene. V důsledku toho dojde k oddělení tobermoritu, nebo celého zrna. Tobermorit poté krystalizuje dál, až začne zrna prostupovat. Na snímku vpravo je viditelný tobermorit v počáteční fázi krystalizace, kdy má fóliovou podobu.

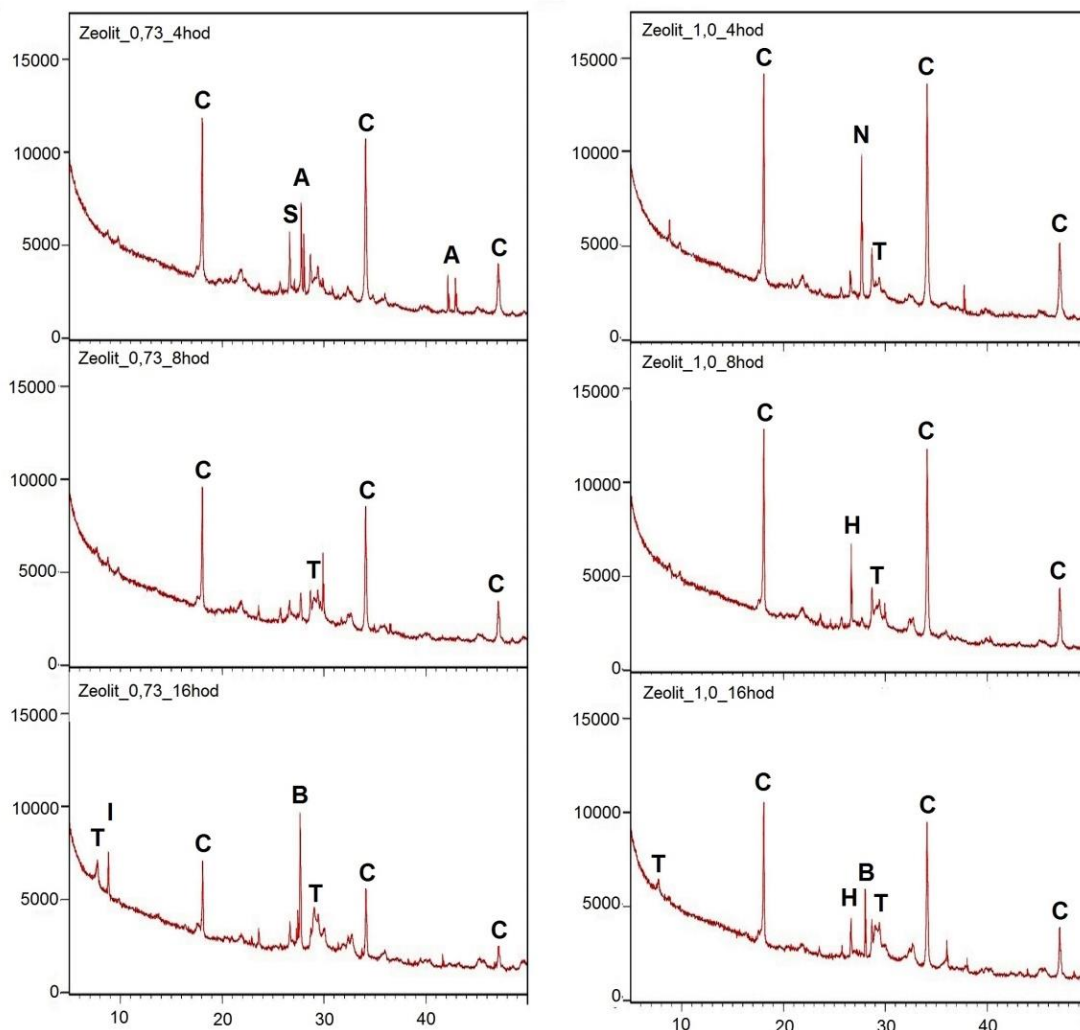
### 5.5.6 Vápno + Zeolit



**Graf 5.10** Vápno se zeolitem - závislost objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku na délce a teplotě autoklávování.

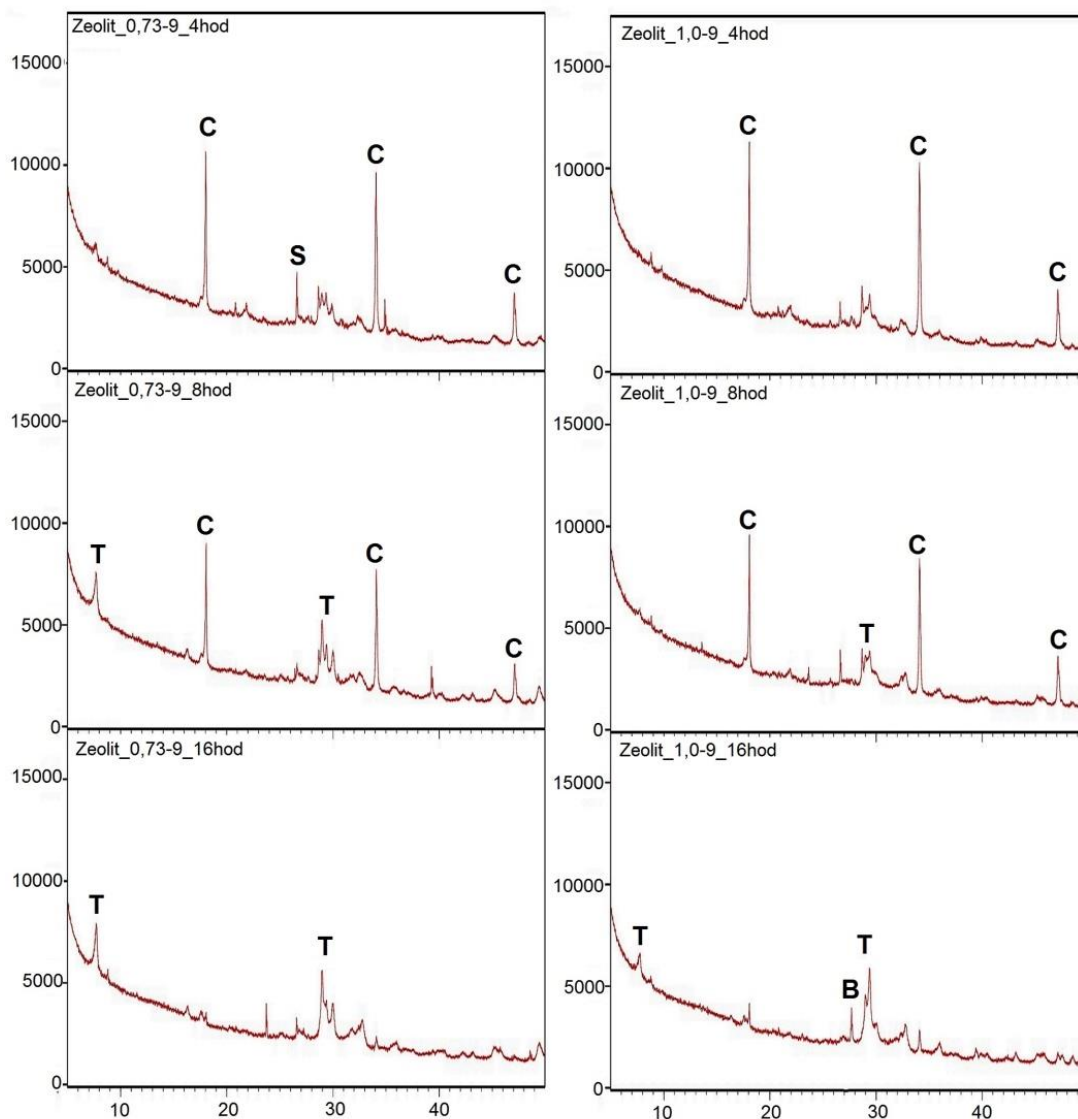
Mechanické vlastnosti vzorku připraveného z vápna a zeolitu, vycházely v nižších hladinách hodnot, než u referenční pískové receptury a všech ostatních. Pevnost v tlaku pro oba poměry i obě teploty autoklávování vycházela nejpriznivěji v čase 16 hodin autoklávování. Objemové hmotnosti jednotlivých receptur se zeolitem se lišili mezi sebou v rámci desítek kilogramů na  $\text{m}^3$ . Hodnoty se pohybovali v rozmezí 930 až 1010  $\text{kg/m}^3$ .





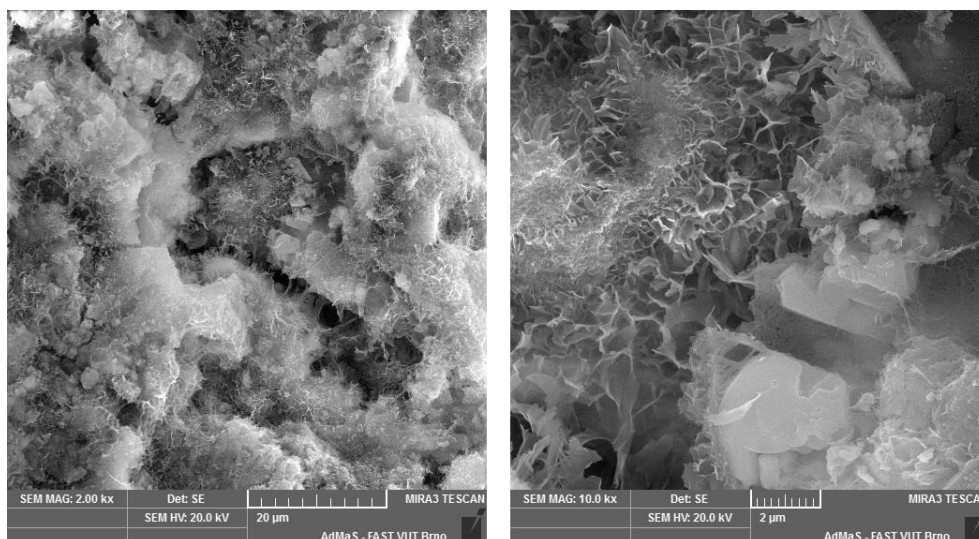
**XRD 5.11 Zeolit s poměrem C/S 0,73 a 1,00 s teplotou autoklávování 170 °C v časech 4, 8 a 16 hodin**  
 (T = Tobermorit; C = Portlandit; S =  $\beta$ -křemen; A =  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH; N = Anortit; I = Illit; B = Albit; H = Hillebrandit)

Rentgenová analýza sice prokázala v některých případech slabé píky tobermoritu, ovšem až v čase 8 a 16 hodin autoklávování. Jako majoritní minerál byl definován portlandit, dále pak anortit, pro C/S 1,0 při 16 hodinách dokonce i hillebrandit. Ve stejném čase, jen s poměrem C/S 0,73 illit. Dále jsou pak viditelné píky albitu, který se intenzivně objevil v čase 4 a 16 hodin ve vzorku s molárním poměrem C/S 1,0 i 0,73.



***XRD 5.12 Zeolit s poměrem C/S 0,73 a 1,00 s teplotou autoklávování 190 °C v časech 4, 8 a 16 hodin  
(T= Tobermorit; C= Portlandit; B = Albit, S = β-křemen )***

U vzorků autoklávovaných při teplotě 190 °C byl tobermorit detekován při molárním poměru C/S 0,73 v časech 8 a 16 hodin ve formě intenzivnějších píků, než pro teplotu nižší. To je dáno vyšší rozpustností křemene obsaženého v zeolitu. Ovšem přítomnost tobermoritu je v porovnání s ostatními vzorky velmi nízká. S největší pravděpodobností se bude jednat o tobermorit s morfologií lístečků. Dalším detekovaným minerálem, který byl nalezen pouze při poměru C/S 1,0 v čase 16 hodin, je albit.



**Obrázek 5.11 SEM snímky vzorku připraveného z vápna a zeolitu s poměrem C/S 0,73 autoklávovaného při teplotě 170°C po dobu 16 hod.**

Jak bylo předpokládáno, na snímcích je viditelný slabě vykrystalizovaný tobermorit ve formě fólií. Dále jsou patrné drobné krystalky portlanditu. Na snímku se zvětšením 10.0 kx je pravděpodobně viditelný krystal albitu. Amorfní zrna jsou přemostěny fází CSH. Pojivová CSH fáze je patrně málo vykrystalizovaná, což je nejspíš příčinou nízkých pevností.

## 5.6 VYHODNOCENÍ DRUHÉ ETAPY

V této etapě byl sledován vliv křemičité složky na vlastnosti a mikrostrukturu vyrobených těles. Křemičitou látkou pro referenční vzorek byl křemičitý písek, a jako druhotné suroviny byly zvoleny vysokoteplotní popílek, fluidní popílek, škvára, mleté obalové sklo a zeolit. Směsi byly vyrobeny s molárním poměrem C/S 0,73 a 1,0. Režim autoklávování byl při 170 a 190 °C s dobou výdrže 4, 8 a 16 hodin. Byly stanoveny mechanické vlastnosti těles a provedena analýza mikrostruktury.

Zkoušky objemových hmotností a pevností v tlaku ukázaly, že nejzajímavějších hodnot dosahovaly vzorky vyrobeny z mletého obalového skla, zvláště pak v molárním poměru C/S 0,73 autoklávované při teplotě 190 °C s výdrží 8 hodin. Tyto hodnoty jsou o 40 % vyšší, než pevnost v tlaku referenčního vzorku. Nejhuře se pak jevíly vzorky vyrobené ze zeolitu a fluidního popílku, jejichž hodnoty pevností v tlaku byly v nízkých hladinách při všech režimech autoklávování i obou molárních poměrech. Podobných výsledků dosahovaly také referenční vzorky autoklávované na teplotu 170 °C. Ve srovnání s referenčními vzorky autoklávovanými na 190 °C se odchylka pohybuje mezi 50 a 70 %. Vzorky s fluidního popílku a zeolitu dosahovaly nejnižších hodnot také ve stanovené objemové hmotnosti. Nízká objemová hmotnost může být jedním z důvodů současných nízkých pevností v tlaku.

Z analýzy mikrostruktury bylo zjištěno, že referenční vzorek s pískem obsahoval tobermorit až při teplotě 190 °C, což je dáno špatnou rozpustností krystalického

křemene při 170 °C. I když se dle intenzity píků a podle SEM analýzy ukázalo, že se jedná o tobermorit ve formě lístečků, vykazaly vzorky při 190 °C poměrně vysoké pevnosti v tlaku. Důvodem je obsah nezreagovaného krystalického křemene, který plní funkci plniva.

Nejvýraznější intenzity píků tobermoritu byly detekované u vzorku s vysokoteplotním popílkem, zvláště pak při 190 °C s výdrží 16 hodin. Tobermorit byl detekován také při krátkých časech a nízké teplotě autoklávování. Morfologie tobermoritu pak byla stanovena jako vysoce krystalická, ve tvaru dlouhých krystalů. Vzorek obsahoval také lístečkovité útvary krystalického CSH.

Na základě informací získaných ve druhé etapě, bylo vybráno 6 reprezentativních receptur, na základě kterých byly voleny receptury v etapě třetí. Pro každou surovinu byl vybrán molární poměr C/S, a režim autoklávování, při kterých dosahovaly vzorky ze suroviny nejvyšších pevností v tlaku.

## 6 ETAPA 3 – NÁVRH RECEPTUR S HLINÍKEM, PŘÍPRAVA TĚLES, STUDIE MIKROSTRUKTURY

Postupy a metody v této etapě odráží etapu druhou. Jednotlivé receptury vychází z výběru vzorků v předešlé etapě. Pro každou surovinu byl vybrán molární poměr C/S takový, při kterém dosahovaly vzorky nejlepších mechanických vlastností. Ze stejných výsledků vychází také teplota autoklávování. Délka autoklávování, při které v předešlých experimentech vykazala surovina nejlepší mechanické vlastnosti, se může lišit, ale z potřeby sledovat vliv hliníku na mikrostrukturu také v čase, byly voleny všechny tři délky autoklávování, tedy 4, 8 a 16 hodin. Do receptur byl přidán hliníkový prášek v množství 0,1 % z celkové hmotnosti sypkých složek. Byl sledován vliv množství hliníku na morfologii vzorků, ale také vliv porozity na krystalizaci tobermoritu.

*Tabulka 6.1 Použité receptury pro přípravu zkušebních těles s přidavkem hliníku*

Poměr oxidů [%]	Molární poměr C/S		
	0,73	1,00	
CaO	40,52	48,27	
SiO <sub>2</sub>	59,48	51,73	
Poměr surovin [%]			Teplota [°C]
Vápno	–	48,5	
Písek	–	51,5	190
Al prášek	–	0,1	
Vápno	22,0	–	
Fluidní popílek	78,0	–	170
Al prášek	0,1	–	
Vápno	27,8	–	
Vysokoteplotní popílek	72,2	–	190
Al prášek	0,1	–	
Vápno	27,4	–	
Škvára	72,6	–	190
Al prášek	0,1	–	
Vápno	35,6	–	
Sklo	64,4	–	190
Al prášek	0,1	–	
Vápno	33,8	–	
Zeolit	66,2	–	190
Al prášek	0,1	–	

## 6.1 PŘÍPRAVA PÓROBETONOVÝCH TĚLES

Příprava těles probíhala podobně jako ve druhé etapě. Bylo vyrobeno opět 6 sad těles z každé receptury, ovšem tentokrát o velikosti 40×40×160 mm. Navážka činila 400 g. Nejprve byla suchá směs pečlivě homogenizována, poté bylo přidáno potřebné množství vody pro dosažení konzistence tekuté kaše. Hliníkový prášek byl předem rozmíchán v malém množství vody, a do kaše byl přidán v posledním kroku. Poté byla kaše rychle intenzivně promíchána a odlita zhruba do 2/3 výšky forem.

Formy se předem nijak nenahřívaly. Vzhledem k vysokému obsahu vápna a tím i vyššímu vývinu hydratačního tepla, byla teplota kaše dostatečná k prohřátí formy a nakypření hmoty. Formy byly ponechány v přirozeném prostředí.



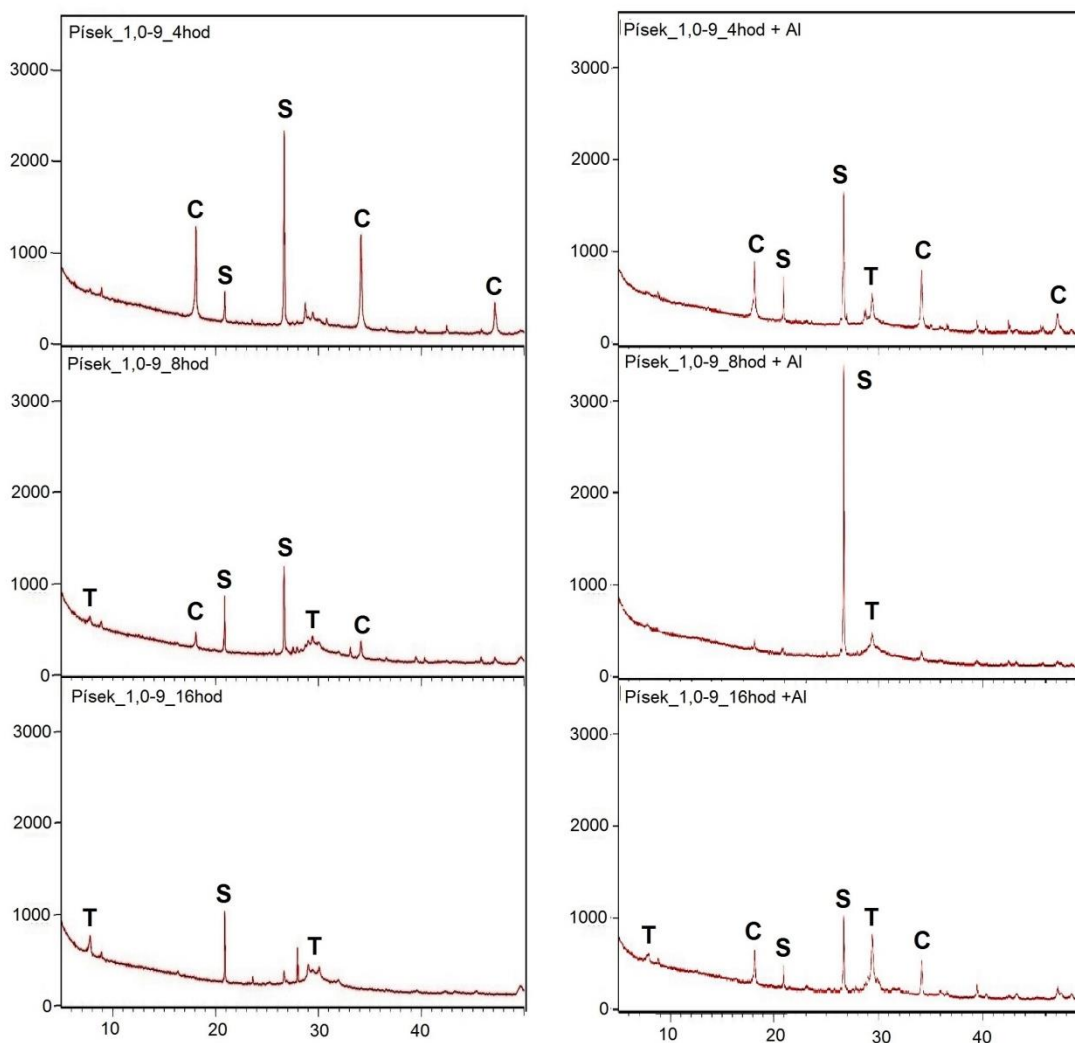
*Obrázek 6.1 Ukázka vzorků připraveného z vápna, fluidního popílku a hliníku, použitý poměr C/S 1,0.*

Hydrotermální reakce těles byla zajištěna autoklávováním, které proběhlo shodně s etapou druhou. Režimy byly totožné.

## 6.2 STUDIUM MIKROSTRUKTURY

Byl sledován vliv přídavku hliníku, na změny v morfologii vybraných vzorků. Pro podrobení XRD analýzy byly jako reprezentativní vzorky vybrány takové, které ve druhé etapě vykazaly nejlepší mechanické vlastnosti. Metoda XRD analýzy byla shodná s druhou etapou.

## 6.2.1 Vápno + písek + Al



**XRD 6.1** Vápno s pískem vlevo bez hliníku, vpravo s přidavkem hliníku, s poměrem C/S 1,00 a teplotou autoklávování 190 °C v časech 4,8 a 16 hodin  
(T= 11 Å Tobermorit; C= Portlandit; S=  $\beta$ -křemen)

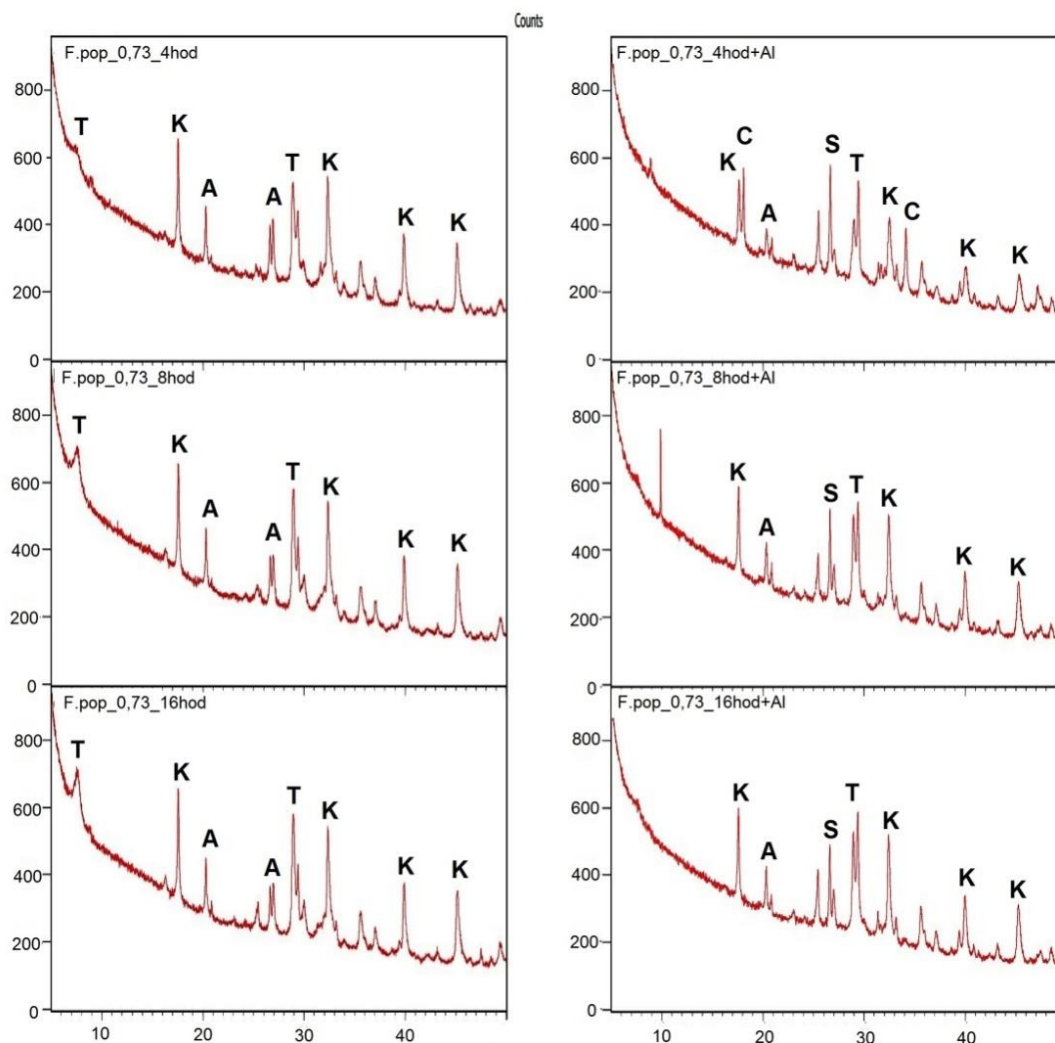
Na XRD 6.1 jsou znázorněny rentgenogramy vzorku vyrobeného z vápna a písku v porovnání se vzorkem vyrobeným s přidavkem hliníku. Vzhledem k tomu, že písek sám o sobě obsahuje jen velmi malé množství  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , neměl by 0,1% přidavek Al výrazně ovlivnit morfologii tobermoritu. Ovlivňuje však jeho míru krystalizace. Díky chemické reakci hliníkového prášku s vápnem, došlo k nakypření pórobetonu vlivem uvolněného vodíku. Přítomnost pórů poté nechává prostor, pro tvorbu dokonalejších krystalů tobermoritu.

Při 190 °C a 16 hodinách je vidět, že pík tobermoritu je u vzorku s přidavkem hliníku intenzivnější. To může být zapříčiněno právě pórovou strukturou. V rentgenogramu zobrazující vzorek s přidavkem hliníku autoklávovaný při 190 °C po dobu 8 hodin, je viditelný výrazný pík křemene. Pík by při takové teplotě a době autoklávování neměl



být přítomen v takové intenzitě. Je proto pravděpodobné, že vzorek obsahoval nežádoucí větší zrna krystalického křemene.

## 6.2.2 Vápno + fluidní popílek + Al



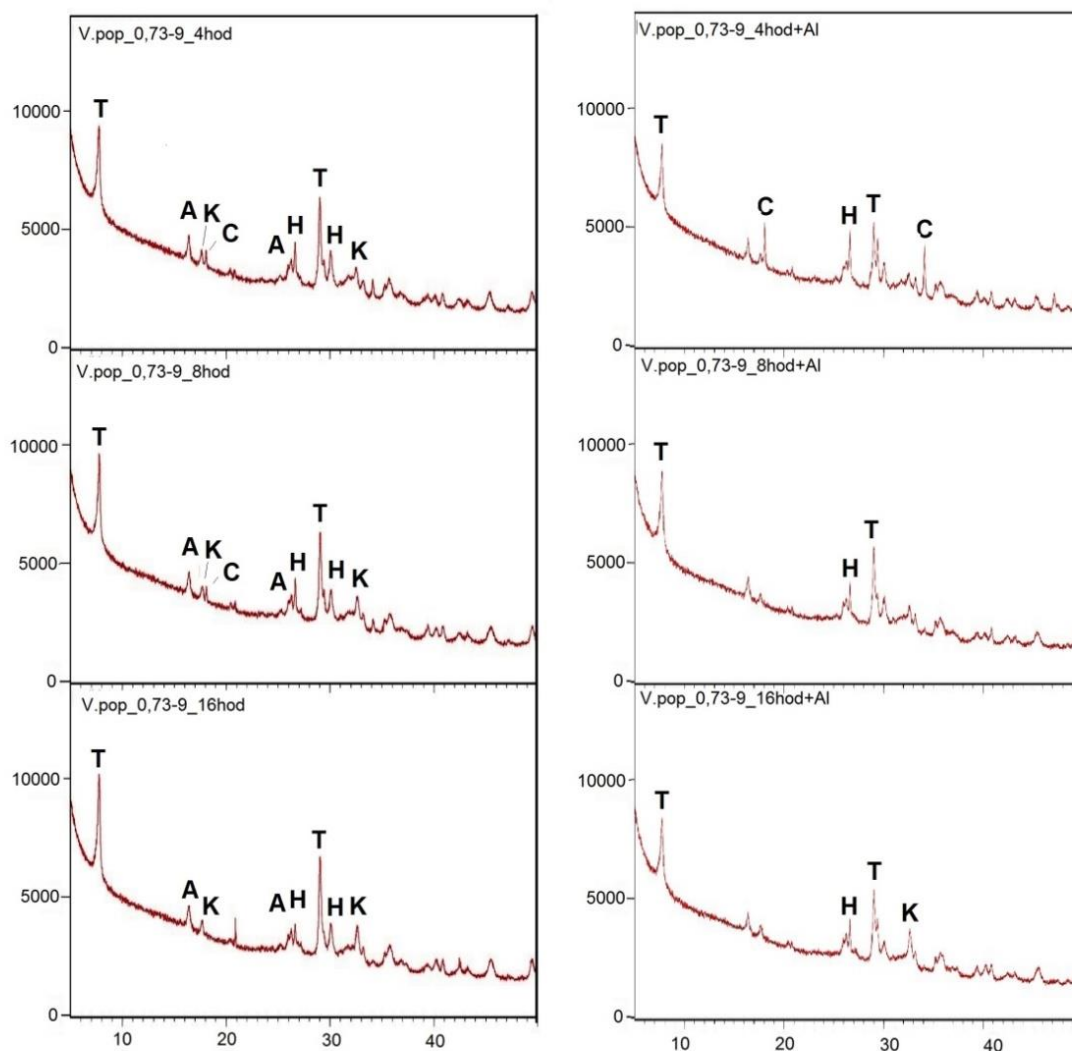
**XRD 6.2 Vápno s fluidním popínkem vlevo bez hliníku, vpravo s přidavkem hliníku, s poměrem C/S 0,73 a teplotou autoklávování 170 °C v časech 4, 8 a 16 hodin**  
(T= 11 Å Tobermorit; C= Portlandit; S= β-křemen, A= α-C<sub>2</sub>SH, K= Katoit)

Vzorky vyrobené z vápna, fluidního popílku a hliníku, dle rentgenové difrakční analýzy, nevykázaly nijak zvlášť velkou změnu, co se týče detekce druhů minerálů. Ovšem tobermorit je ve vzorku s přidavkem hliníku viditelný intenzivněji na jiných hodnotách d-vzdálenosti, což naznačuje jeho změnu morfologie, kdy docházelo pravděpodobně k lepší krystalizaci.

Struktura vzorku vyrobeného s vápna, fluidního popílku a hliníku, byla o něco dokonalejší, než struktura vzorku s použitím písku. Rozložení pórů bylo pravidelnější, ale i zde docházelo k jejich koalescenci ve větší, přibližně 1 mm velké póry.



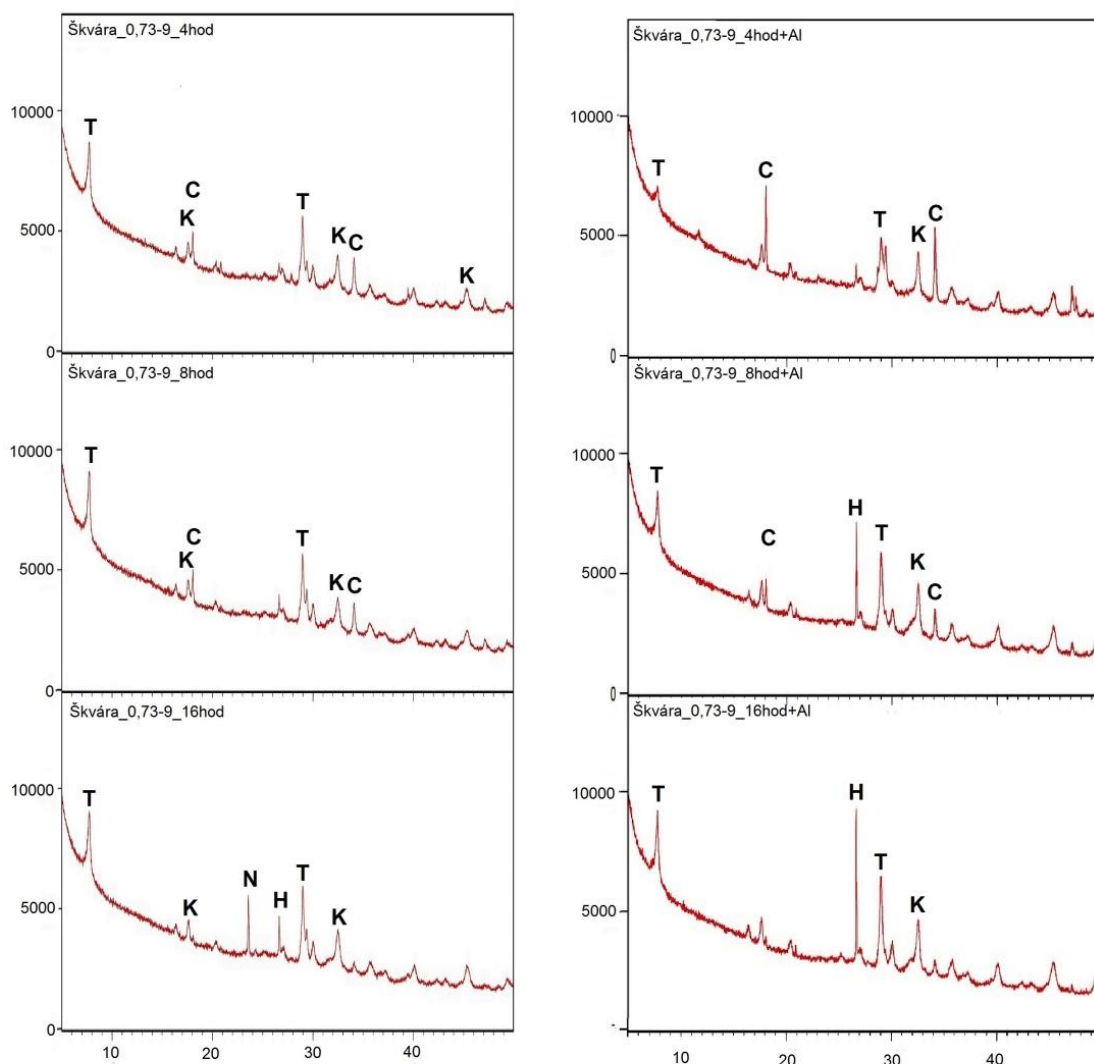
### 6.2.3 Vápno + vysokoteplotní popílek + Al



**XRD 6.3** Vápno s vysokoteplotním popílkem vlevo bez hliníku, vpravo s přidavkem hliníku, s poměrem C/S 0,73 a teplotou autoklávování 190 °C v časech 4, 8 a 16 hodin  
(T= 11 Å Tobermorit; C= Portlandit; A= α-C<sub>2</sub>SH, K= Katoit, H= Hillebrandit)

Byl sledován vliv přidavku hliníkového prášku na vzorek vyrobený s vápna a vysokoteplotního popílku s molárním poměrem C/S 0,73 autoklávovaného na 190 °C. Při 4 hodinách byl detekován portlandit ve vyšší intenzitě u vzorku s hliníkem, než bez hliníku. V časech 8 a 16 hodin byl ale zcela vstřebán. Vliv na tvorbu tobermoritu přidavek hliníku také neměl. V obou případech jsou pak píky přítomného katoitu velmi nízké. Dále byl u obou vzorků v čase 4, 8 a 16 hodin detekován hillebrandit.

## 6.2.4 Vápno + škvára + Al

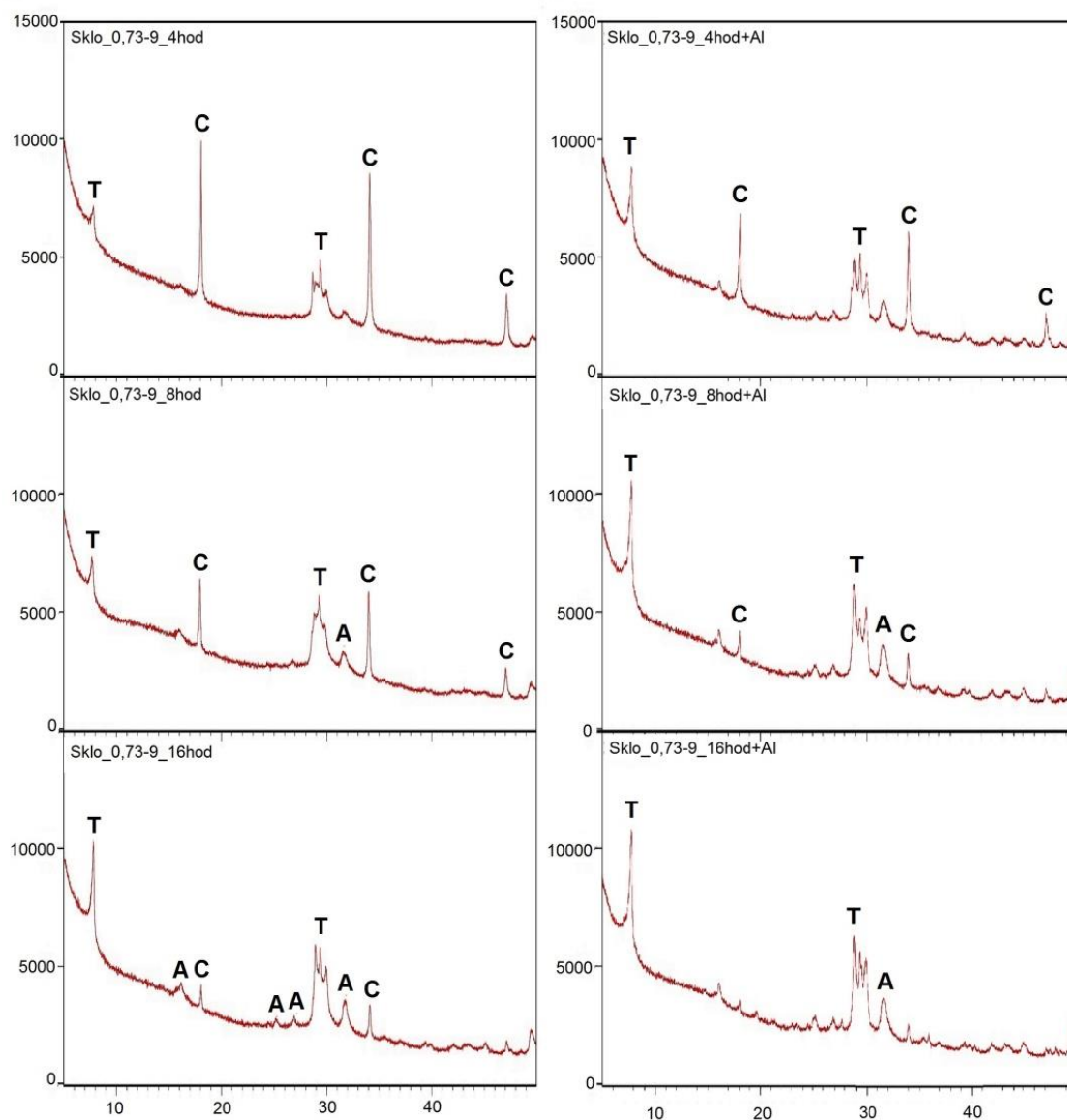


**XRD 6.4 Vápno se škvárou vlevo bez hliníku, vpravo s přidavkem hliníku, s poměrem C/S 0,73 a teplotou autoklávování 190 °C v časech 4, 8 a 16 hodin**  
*(T= 11 Å Tobermorit; C= Portlandit, K= Katoit, H= Hillebrandit, N= Anortit)*

Další sledovaný vzorek s přidavkem hliníku byl vzorek vyroben z vápna a škváry v molárním poměru C/S 0,73 autoklávovaný při teplotě 190 °C. Zde jako u předchozího vzorku s vysokoteplotním popílkem, byl v čase 4 hodiny detekován portlandit s vyšší intenzitou, který se v časech 8 a 16 hodin také téměř zcela spotřeboval. Píky tobermoritu jsou téměř stejné. Co se týče katoitu, ve vzorcích s přidavkem hliníku je jeho intenzita vyšší. Pravděpodobně došlo k lepšímu zabudování Al do struktury CSH. Nejviditelnější změnou dle XRD je tvorba hillebranditu. Ve vzorku bez hliníku se tvořil až při 16 hodinách autoklávování, naproti tomu u vzorků s hliníkem byla jeho tvorba zaznamenána již při 8 hodinách. A při 16 hodinách je intenzita píky mnohem silnější. Hillebrandit je stabilní do 210 °C, a jeho výskyt se zvyšuje s rostoucím molárním poměrem C/S. Dále je jeho tvorba závislá na velikosti zrn křemičité složky, kdy se tvoří v případě zrnitosti < 0,3 mm. Vytváří se ve formě nanovláken shlukujících se do agregátů. Dále přechází v  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, který detekován nebyl. Škvára obsahovala ze všech

křemičitých složek nejvyšší podíl zrn o velikosti 0,02 – 0,25 mm. Je pravděpodobné, že právě tato zrnitost podpořila tvorbu hillebranditu, zároveň s alkalickým prostředím.

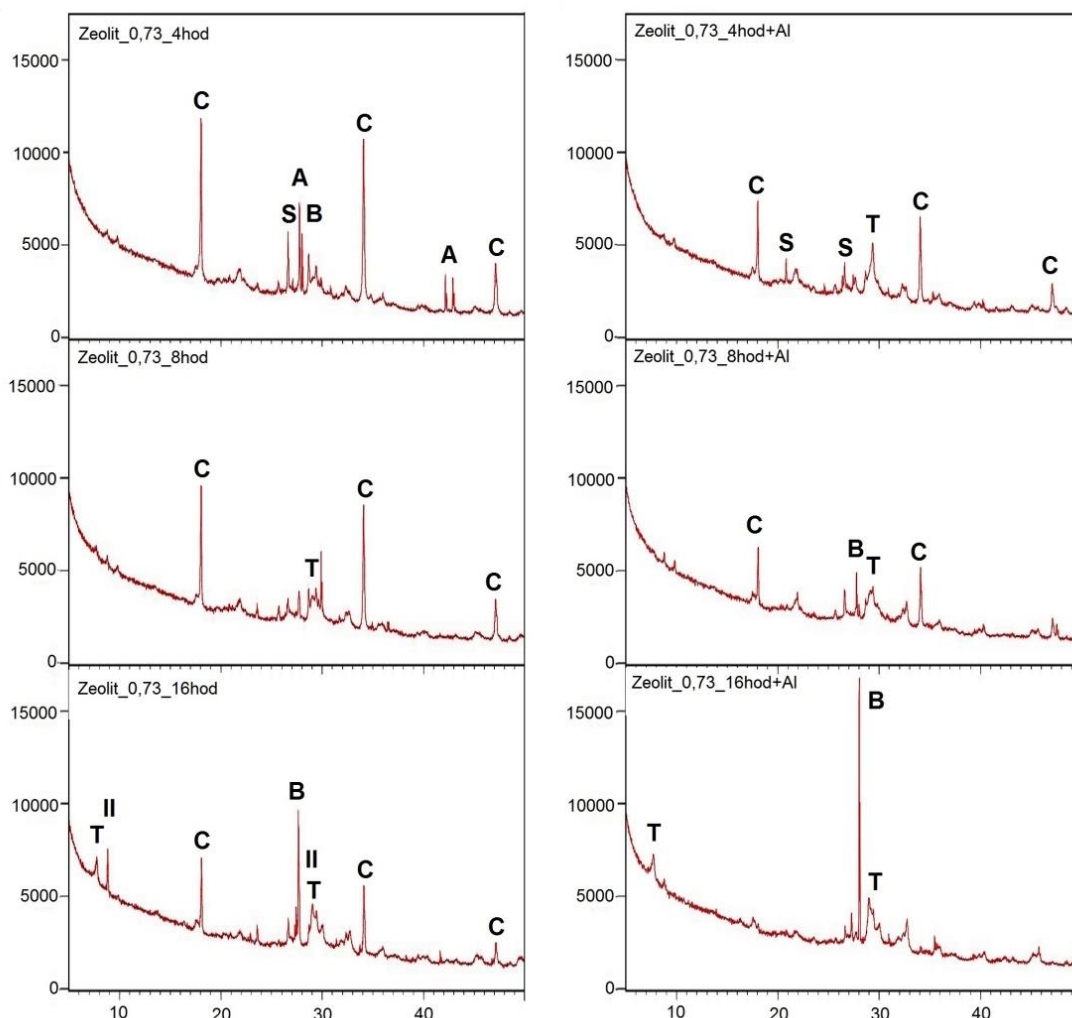
## 6.2.5 Vápno + sklo + Al



**XRD 6.5 Vápno se sklem vlevo bez hliníku, vpravo s přidavkem hliníku, s poměrem C/S 0,73 a teplotou autoklávování 190 °C v časech 4, 8 a 16 hodin**  
( $T = 11 \text{ \AA}$  Tobermorit; C= Portlandit, A=  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ )

Při sledování vlivu přidavku hliníkového prášku do vzorku s vápnem a sklem s molárním poměrem C/S 0,73 a teplotou autoklávování 190 °C, bylo zjištěno, že přidavek hliníku podpořil tvorbu tobermoritu. Již při době autoklávování 4 hodin je viditelně vyšší intenzita píku tobermoritu u vzorku s hliníkem oproti čistému vzorku. Intenzita zůstává vyšší pak i při 8 a 16 hodinách. Naproti tomu portlandit se jeví s nižší intenzitou a v čase 16 hodin není detekován vůbec. Zde hliník pravděpodobně působil jako katalyzátor krystalizace tobermoritu, kdy bylo zabudováno i více Ca do jeho struktury. Další detekovanou CSH fází v obou vzorcích je  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ .

## 6.2.6 Vápno + zeolit + Al



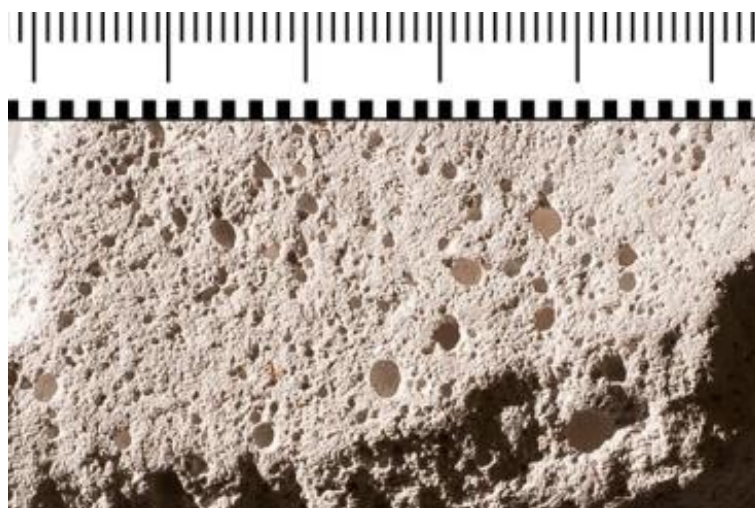
**XRD 6.6 Vápno se zeolitem vlevo bez hliníku, vpravo s přidavkem hliníku, s poměrem C/S 0,73 a teplotou autoklávování 190 °C v časech 4, 8 a 16 hodin**  
( $T = 11 \text{ Å}$  Tobermorit; C= Portlandit, A=  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ , B= Albit, II= CSH II, S=  $\beta$ -křemen)

Vzorek se zeolitem a hliníkem je charakteristický v první řadě přítomností albitu při 8, ale hlavně při 16 hodinách autoklávování. Molární poměr C/S byl 0,73. Albit ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) se při hydrotermálních podmínkách tvořil díky vyššímu obsahu  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v zeolitu. Přídavek hliníkového prášku poté tvorbu albitu podpořil, jak je patrné z XRD při 16 hodinách, kdy je pík intenzivnější asi o 40 %. Tvorba tobermoritu nijak zvlášť přidavkem hliníku podpořena nebyla. Ovšem jako u ostatních vzorků, i zde došlo k rychlejšímu a dokonalejšímu zabudování Ca do mikrostruktury.

### 6.3 DISTRIBUCE PÓRŮ

Vyrobené vzorky autoklávovaného pórobetonu byly vizuálně zhodnoceny. Nebyly provedeny zkoušky distribuce pórů. Ovšem vzhledem k tomu, že se jednalo o pórobeton vyroben z čistých surovin, se 100% náhradou písku druhotnou surovinou, je zajímavé sledovat, jaký vliv měla daná surovina na strukturu pórobetonu.

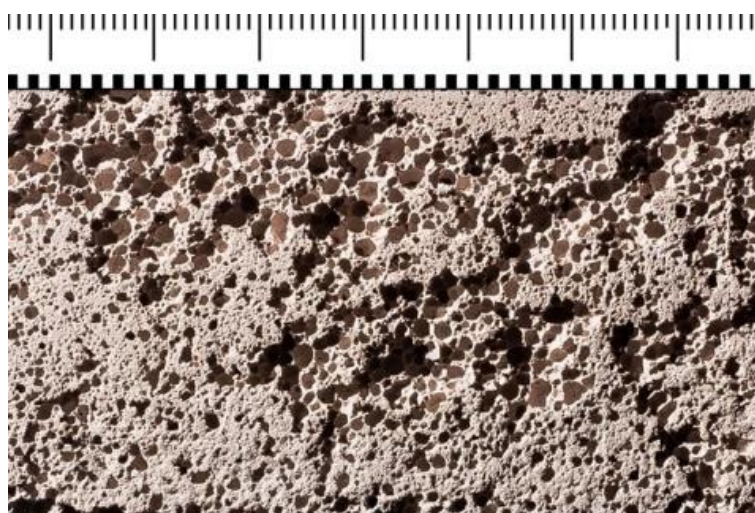
#### **Struktura vzorku vyrobeného z vápna, písku a hliníku**



*Obrázek 6.2 Struktura vzorku vyrobeného z vápna a písku s přídavkem hliníku.*

Pórová struktura vzorku byla nehomogenní. Docházelo ke koalescenci mikropórů ve větší póry o velikosti až 2 mm, které se nacházely zejména v okrajových částech vzorku. Je viditelná nepravidelnost velikostí pórů a jejich rozložení. Objem pórů je poměrně nízký k celkovému objemu hmoty.

#### **Struktura vzorku vyrobeného z vápna, fluidního popílku a hliníku**



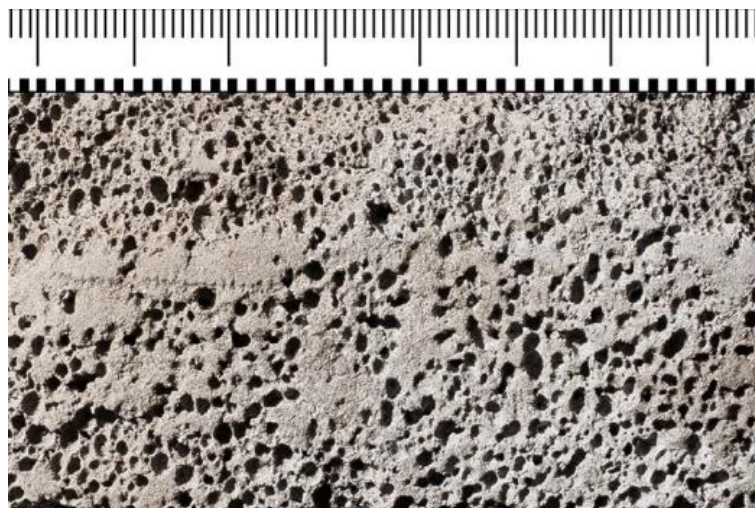
*Obrázek 6.3 Struktura vzorku vyrobeného z vápna a fluidního popílku s přídavkem hliníku*

Pórová struktura pórobetonu, vyrobeného z vápna a fluidního popílku s přídavkem hliníkového prášku, je velmi nesourodá. Průměrná velikost pórů se pohybuje okolo



1-2 mm. Na snímku si lze všimnout, že došlo hromadění větších pórů do horní části vzorku. Matrice pórobetonové hmoty zřejmě neměla v době nakypření dostatečnou viskozitu, aby bylo zabráněno úniku velkých pórů k povrchu a k propojování pórů. Odlívání probíhalo v místě uložení forem, a s formami nebylo nijak manipulováno. Vliv nežádoucích otřesů, které by způsobily únik pórů směrem k povrchu, byl vyloučen.

#### **Struktura vzorku vyrobeného z vápna, vysokoteplotního popílků a hliníku**



*Obrázek 6.4 Struktura vzorku vyrobeného z vápna, vysokoteplotního popílků a hliníku.*

Co se týče struktury autoklávovaného pórobetonu s vysokoteplotním popílkem, obsahuje převážně póry o velikosti 1 mm. Jejich distribuce je nepravidelná. U povrchu vzorku jsou obsaženy menší póry než ve středu. Tvar některých pórů je oválný, to může být způsobeno spojením dvou, nebo více menších pórů. K výskytu propojených pórů docházelo méně než u pórobetonu vyrobeného z vápna a křemičitého písku.

#### **Struktura vzorku vyrobeného z vápna, škváry a hliníku**



*Obrázek 6.5 Struktura vzorku vyrobeného z vápna, škváry a hliníku.*

Distribuce pórů ve struktuře je oproti ostatním vzorkům poměrně pravidelná. Průměrná velikost pórů je 1 mm. I zde docházelo ke spojování pórů ve větší dutiny a kapiláry. Ovšem jediný tento vzorek vykazoval poměrně nízké manipulační pevnosti a i po autoklávování byl velmi křehký.

#### **Struktura vzorku vyrobeného z vápna, skla a hliníku**



*Obrázek 6.6 Struktura vzorku vyrobeného z vápna, mletého skla a hliníku.*

Již během přípravy vzorku docházelo k poměrně intenzivním reakcím. Jednak směs vápna, skla a vody měla tendenci k rychlejšímu tuhnutí, než ostatní receptury. A po přidavku hliníkového prášku došlo k příliš rychlé reakci s vápnem za uvolnění vodíku. To způsobilo, že struktura obsahovala velký objem pórů o velikostech 2 – 4 mm, některé póry měly průměr dokonce 6 mm. Takto velké póry byly obsaženy hlavně v horní vrstvě vzorku. Taková struktura měla pak negativní dopad na mechanickou pevnost pórobetonu. Jako u vzorku se škvárou, i tento vzorek byl velmi křehký.

#### **Struktura vzorku vyrobeného z vápna, zeolitu a hliníku**



*Obrázek 6.7 Struktura vzorku vyrobeného z vápna, zeolitu a hliníku.*

Co se týče pórové struktury, dala by se struktura pórobetonu vyrobeného ze zeolitu považovat za nejdokonalejší v rámci všech předešlých vzorků. Póry dosahovaly velikosti 0,5 – 1 mm. Větší póry byly obsaženy jen ojediněle. Nebyl zaznamenán ani nárůst průměru pórů vzhledem ke zmenšující se vzdálenosti od povrchu vzorku. Uvolňování vodíku vlivem reakce hliníkového prášku s vápnem bylo pozvolné, což se odrazilo na kvalitě struktury.

## **6.4 VYHODNOCENÍ TŘETÍ ETAPY**

Návrh receptur v této etapě vycházel z mechanických vlastností vzorků s danými surovinami v etapě druhé. Byl sledován vliv hliníku na tvorbu tobermoritu a na celkové změny v mikrostruktuře. Součástí třetí etapy bylo vizuální zhodnocení struktury vzorků a vliv surovin na distribuci, nebo charakter pórů.

Hliník u vzorku s pískem měl za následek snadnější rozpouštění zrn hlavně při 8 hodinách autoklávování. Tvorba tobermoritu byla podpořena jen nepatrně. U většiny vzorků byl zaznamenán jen nepatrný nárůst intenzity píků tobermoritu, nebo byl XRD diagramy téměř beze změny. Nejvýraznější vliv přídavku hliníku na mikrostrukturu byl u vzorku se sklem. Přídavek hliníku způsobil rychlejší nárůst tobermoritu již při 4 hodinách autoklávování, v čase 16 hodin jsou píky poté shodné. Zde působil hliník jako katalyzátor.

Každá surovina měla charakteristický vliv a tvorbu pórové struktury. Struktura vzorku s křemičitým pískem se dle vizuálního zhodnocení zdála být nejméně pórovitá. Pravděpodobně obsah nezreagovaných zrn bránil tvorbě pórů. Naopak největší podíl nulté fáze byl zaznamenán u vzorku se škvárou. Zde se nacházely zejména makropóry, v některých místech propojené do kapilár a kaveren. Naproti tomu zeolit s vápnem a hliníkem tvořil strukturu s nejjemnějšími póry. Toto si lze vysvětlit plynulejším uvolňováním plynu při nakypřování.



## 7 ETAPA 4 – SHRUTÍ VÝSLEDKŮ

### 7.1 VLIV POMĚRU C/S

Molární poměr C/S má zásadní vliv na mikrostrukturu CSH fází, které dávají pórobetonu jeho základní charakteristické vlastnosti. V případě příliš nízkého poměru, nebude obsažen dostatek  $\text{Ca(OH)}_2$  pro reakci s  $\text{SiO}_2$  za vzniku takových CSH fází, které zaručí pevnost pórobetonu. Naopak v nadbytku  $\text{Ca(OH)}_2$  může docházet ke vzniku xonotlitu.

Viditelný rozdíl mezi molárním poměrem C/S 0,73 a 1,0 byl již při výrobě vzorků. Díky vyššímu obsahu vápna ve směsi při C/S 1,0, docházelo k vyššímu vývinu hydratačního tepla. S vyšší teplotou vykazovala kaše zhoršení konzistence, a bylo zapotřebí zvýšit množství použité vody. Také počátek tuhnutí se zdál být o něco rychlejší, což může být zapříčiněno právě vyšším hydratačním teplem.

#### 7.1.1 Vliv poměru C/S na mechanické vlastnosti

Dalším zaznamenaným rozdílem pak byly hodnoty objemových hmotností vyrobených autoklávovaných těles. Zvýšení molárního poměru mělo za následek pokles objemových hmotností zejména u písku, kde při 4 a 8 hodinách při 190 °C byla hodnota vzorků s C/S 1,0 nižší o 50 %, než s C/S 0,73. Vzorky vyrobené z vápna a škváry vykázaly pokles zhruba o 30 %. Naproti tomu u vzorků s fluidním popínkem a zeolitem vliv C/S na objemovou hmotnost zaznamenán nebyl.

Nelze tedy jednoznačně určit závislost mezi molárním poměrem C/S a objemovou hmotností obecně, ale pouze u výše zmíněných použitých surovin.

Stanovené pevnosti v tlaku byly obecně vzato nižší u vzorků s poměrem C/S 1,0, než u vzorku s C/S 0,73. K nejvýraznějšímu poklesu pevnosti došlo u vzorku s pískem autoklávovaného při 170 °C po dobu 4 hodin, kde vzorek C/S 1,0 dosahoval pouze 28 % pevnosti vzorku s C/S 0,73. Zde byla již tak nízká rozpustnost křemene zpomalena přebytkem  $\text{Ca(OH)}_2$ , což mělo za následek minimální tvorbu CSH fází. Další zaznamenaný zásadní rozdíl vykázal vzorek se sklem autoklávovaný při teplotě 190 °C po dobu 8 hodin, kde došlo k poklesu pevnosti v tlaku o 50 %. Vzorky s fluidním popínkem a škvárou vykazovaly pokles s poměrem C/S u všech vzorků, jen u fluidního popínku k výraznějším rozdílům došlo při teplotě 170 °C a u škváry při 190 °C. Na vzorky se zeolitem změna molárního poměru vliv neměla.

#### 7.1.2 Vliv poměru C/S na mikrostrukturu

Z předchozí studie lze chápat, že vyšší molární poměr C/S 1,0 měl hlavní dopad na mikrostrukturu tím, že bylo detekováno všeobecně větší množství portlanditu, hlavně v krátkém čase autoklávování. Ovšem nebylo tomu tak u všech receptur, a je zapotřebí se na některé podívat detailněji. Nejprve bude věnována pozornost vzorkům vyrobených bez hliníkového prášku.

Vzorek vyrobený z vápna a písku obsahoval vyšší množství portlanditu jen při 4 hodinách autoklávování při teplotě 170 °C. V dalších režimech nebyl zaznamenán viditelný rozdíl. Zajímavý je vliv C/S při 190 °C. Zde při 4 hodinách autoklávování rozdíl patrný není, ale při 8 hodinách je obsažen portlandit ve vzorku s C/S 1,0 méně, než s poměrem 0,73. Pravděpodobně při vyšším poměru C/S došlo k lepšímu zabudování  $\text{Ca(OH)}_2$  do struktury, přesto, že předpoklad byl opačný. Důvod, proč k takové skutečnosti došlo, není znám. Při 16 hodinách pak opět rozdíl patrný nebyl.

Vliv molárního poměru C/S na vzorek vyrobený z vápna a fluidního popílku autoklávovaného při 170 °C, je pouze ve vyšším obsahu portlanditu na straně vzorku s C/S 1,0. Při teplotě 190 °C už měl vyšší molární poměr C/S vliv na tvorbu tobermoritu. Došlo ke zvýšení intenzity píků, čehož je příčinou dostatečné množství  $\text{Ca(OH)}_2$  ve vzorku. Jednak mohlo dojít ke snadnějšímu zabudování  $\text{Ca(OH)}_2$  do struktury tobermoritu, ale také se mohl tvořit Al-substituovaný tobermorit. A to díky vyššímu obsahu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve fluidním popílku, ale také díky vyšší alkalitě prostředí.

Ve zbývajících vzorcích vyrobených z vysokoteplotního popílku, škváry, skla a zeolitu, byl vliv molárního poměru C/S dle předpokladu. Tedy, byl detekován portlandit ve větších intenzitách s C/S 1,0, hlavně při 170 °C. Vyšší obsah portlanditu měl za následek nepatrné snížení intenzity píků tobermoritu zejména při teplotě 190 °C.

Vliv molárního poměru C/S u vzorků s přidavkem hliníkového prášku byl opět dle základních předpokladů uvedených výše. Nebyl nalezen vzorek, vykazující odlišné chování, jak tomu bylo u písku a fluidního popílku bez hliníku.

### **Shrnutí vlivu C/S**

Ze studie vyplývá, že poměr C/S 1,0 má negativní dopad zejména na mechanické vlastnosti pórobetonu. Důvodem je přebytek  $\text{Ca(OH)}_2$ . Jedná se o prostředí, ve kterém se přestává tvořit tobermorit, ale dále se vytváří podmínky ideální pro případnou tvorbu xonotlitu. Také si lze pokles pevností vysvětlit tím, že přebytečné množství portlanditu vytváří v matici vzorku fázi, která neplní pojivovou funkci, ale zároveň je jako plnivo nedostačující. Dá se tedy říci, že poměr C/S 1,0 je pro syntézu tobermoritu hraniční, a více vyhovuje poměr C/S 0,73.

## **7.2 Vliv teploty a doby autoklávování**

Všeobecně známým faktem je, že amorfní zrna  $\text{SiO}_2$  jsou lépe rozpustná, reaktivní, a snadněji vytvářejí CSH fáze s  $\text{Ca(OH)}_2$ . To se také odrazilo na vzorcích podrobených několika režimům autoklávování. To zahrnovalo teplotu 170 a 190 °C, a časy 4, 8 a 16 hodin.

### **7.2.1 Vliv režimu autoklávování na mechanické vlastnosti**

Při kompletním náhledu na hodnoty objemových hmotností, je patrné, že zvýšení teploty ze 170 na 190 °C, mělo na většinu vzorků s druhotnými surovinami vliv, a to

takový, že objemová hmotnost dosahovala vyšších hodnot. Ovšem vstupuje do toho i molární poměr C/S.

Vzorek vyroben s referenčním křemičitým pískem vykázal hodnoty objemových hmotností i pevností vyšší při 190 °C, než při 170 °C. Při molárním poměru C/S 0,73 objemová hmotnost vzrostla ve všech třech časech autoklávování. Při poměru C/S 1,0 byla objemová hmotnost nižší v časech 4 a 8 hodin, a v čase 16 hodin naopak vyšší. Nejvyšší posun hodnot objemových hmotností směrem nahoru byl dosažen u vzorku s poměrem C/S 0,73 v čase 8 hodin, kdy došlo k navýšení o 12 %. Pevnost v tlaku vzorků autoklávovaných při 190 °C přitom vzrostla ve všech časech i obou molárních poměrech průměrně o 70 % v porovnání se vzorky autoklávovanými při 170 °C. Z toho plyne, že pohyb hodnot objemových hmotností nemusí korespondovat s hodnotami pevností v tlaku. Dále se potvrdil předpoklad, že teplota 170 °C není pro rozpustnost krystalického křemene dostačující pro dosažení požadovaných reakcí a tím i mechanických pevností.

Další vzorky, kterým je třeba věnovat pozornost, jsou vzorky vyrobené z vápna a mletého skla. Objemová hmotnost, jak bylo zmíněno výše, měla tendenci vzrůstu s vyšší teplotou autoklávování. Nejvyšší zaznamenaný nárůst objemové hmotnosti byl u vzorku s molárním poměrem C/S 0,73 v čase 8 hodin. Stejný vzorek dosahoval také nejvyšší pevnosti v tlaku, jednak v rámci druhotné suroviny samotné, ale také v celkovém souhrnu pevností všech vzorků. Bylo dosaženo o 40 % vyšší pevnosti v tlaku u vzorku se sklem v porovnání s referenčním vzorkem s křemičitého písku. Hodnoty byly porovnány při stejném molárním poměru, času i teplotě. Objemová hmotnost v čase 16 hodin je téměř stejná pro obě teploty. U pevnosti v tlaku pak dokonce došlo k poklesu. Je tedy zřejmé, že i u mletého skla má vyšší teplota autoklávování příznivý vliv na zvýšení pevností v tlaku. Ovšem, příliš dlouhá doba výdrže autoklávování má dopad negativní.

Vzorky vyrobeny ze škváry a vápna odpovídají, co se závislosti na teplotě i času týče, obecnému předpokladu. Hodnoty objemových hmotností i pevností v tlaku dosahovaly tím vyšších hodnot, čím byla jednak delší doba autoklávování, ale také vyšší teplota.

U vzorků vyrobených z fluidního popílku, vysokoteplotního popílku, a zeolitu nemělo navýšení teploty ze 170 na 190 °C téměř žádný vliv. Jak na objemovou hmotnost, tak na pevnosti v tlaku. Rozdíly hodnot jsou v mezích zanedbatelnosti.

Celkově by se dalo říci, že teplota 190 °C je taková, při které dochází k dosažení vyšších mechanických pevností. Zároveň u všech křemičitých složek, vyjma skla, docházelo k nárůstu pevností i v čase 16 hodin, byť v některých případech v malých hodnotách. Čas 8 hodin hydrotermální výdrže se dá tak považovat za dostačující, přičemž doba 16 hodin negativní dopad nemá.

## **7.2.2 Vliv režimu autoklávování na mikrostrukturu**

Hydrotermální reakce CSH fází je úzce spjata s hydrotermálními podmínkami, které jsou tvořeny prostřednictvím teploty (a tím i tlaku) a doby autoklávování.

Nejvýznamnější vliv změny teploty i délky autoklávování byl zaznamenán u vzorků s křemičitým pískem. To je dáno, jak již bylo několikrát zmiňováno v předešlých kapitolách, odlišnou rozpustností krystalického křemene oproti zrnům amorfním. S teplotou i časem autoklávování docházelo k zeslabení intenzity píků křemene v rentgenogramech. Stejně tak poklesla intenzita píků portlanditu. CSH fáze se tvořily slabě krystalické.

U ostatních vzorků byl obsažen oxid křemičitý v převážně amorfní fázi, a tak docházelo k jeho spotřebování již při teplotě 170 °C. Vliv teploty a doby autoklávování se ovšem projevil mnohem zásadněji. A to tvorbou tobermoritu. Ve většině případů byly píky detekovaného tobermoritu vyšší při delších časech autoklávování. U samotné teploty pak takový progres zaznamenán nebyl. Nejvýraznější rozdíly intenzity tobermoritu byly mezi časem 4 a 8 hodin. V čase 16 hodin buď nedocházelo k nárůstu žádnému, nebo jen nepatrnému. Z tohoto hlediska by se dala doba 16 hodin označit za nepřínosnou pro zdokonalení mikrostruktury syntetizovaných CSH fází. Obecně se zdá být nejvhodnější teplotou 190 °C a dobou 8 hodin.

### **7.3 Vliv křemičité složky**

Křemičitá složka vnáší vliv jak na mechanické vlastnosti, tak na vlastnosti mikrostruktury především svým chemickým složením a mineralogií. Poté jsou důležitými parametry, které ovlivňují vlastnosti pórobetonu, zrnitost, měrná hmotnost a měrný povrch.

#### **Písek**

Krystalická morfologie křemičitých zrn písku, odlišuje tento materiál od ostatních použitých křemičitých surovin. Při teplotě 170 °C zastával písek funkci ve vzorcích především jako plnivo, kde agregáty byly propojeny slabým množstvím CSH fáze jako pojiva. Při teplotě 190 °C byla krystalická zrna stále obsažená, ale v mnohem nižším poměru. V takovém písek zastával funkci pojiva i plniva. To propůjčilo vyrobeným vzorkům poměrně dobré mechanické vlastnosti.

Nejvhodnějším režimem autoklávování pro písek byl stanoven režim při teplotě 190 °C s hydrotermální výdrží 8 hodin. Vhodným molárním poměrem C/S pro pískový pórobeton se ukázal být C/S 1,0. Při těchto podmínkách vzorek s pískem vykazoval nejlepší mechanické vlastnosti, a zároveň dosahoval nejvyšších intenzit píků tobermoritu v rámci suroviny. Přesto byl tobermorit obsažen pouze ve formě málo krystalické, lístečkovité morfologii.

#### **Fluidní popílek**

Vzorky s fluidním popílkem dosahovaly velmi nízkých pevností i objemových hmotností. Dále, jako jediné obsahovaly vysoké množství SO<sub>3</sub> vázané ve formě v sádrovci. Tvorba tobermoritu byla zaznamenána již při 170 °C a 4 hodinách. Jeho tvorba byla podpořena sírany obsaženými ve fluidním popílku, ale také oxidem

hlinitým. Prodloužení doby autoklávování i teploty mělo pozitivní dopad na tvorbu tobermoritu.

Vzorky s fluidním popílkem dosahovaly nejvyšší pevnosti v tlaku při režimu autoklávování 170 °C s výdrží 16 hodin. Zároveň se jeví jako vhodnější molární poměr C/S 0,73. Pravdou je, že při těchto podmínkách nebyla intenzita tobermoritu taková, jako při 190 °C, avšak se i tak pohybovala ve vysokých hodnotách v porovnání s referenčním vzorkem.

Fluidní popílek tedy snižuje objemovou hmotnost, ale současně i pevnost v tlaku. Proto by mělo být jeho množství v pórobetonu omezené.

### **Vysokoteplotní popílek**

Vysokoteplotní popílek dle XRD analýzy obsahoval největší zastoupené množství tobermoritické fáze. Respektive, tato fáze byla detekována s nejvyšší intenzitou. Protože vysokoteplotní popílek obsahuje nejen amorfní křemen, ale také mullit, vnáší tím do reakce CSH fází hliník, díky kterému dochází k tvorbě CASH fází. Krystaly Al-substituovaného tobermoritu tak narůstají do více krystalických nanovláken.

Hodnoty objemových hmotností, vzorků vyrobených z vysokoteplotního popílku, se pohybovaly přibližně ve stejných číslech, jako u vzorků s křemičitým pískem. Podobně tomu bylo i s hodnotami pevností v tlaku, ale pouze v rámci režimů při 170 °C. Při 190 °C se držely hodnoty níže, než u písku. Zajímavým faktem je, zvýšení molárního poměru z C/S 0,73 na 1,0 mělo za následek výrazný pokles pevností. To je dáno nadbytkem  $\text{Ca(OH)}_2$ , který může zpomalovat krystalizace CSH fází.

Zde se zdá být vhodnou teplotou autoklávování 190 °C a hydrotermální výdrž 16 hodin. Tyto hydrotermální podmínky a molární poměr C/S 0,73 byly ideální pro vývoj pevností v tlaku. Současně při těchto podmínkách byla i tvorba tobermoritu nejvýraznější.

Vysokoteplotní popílek má opodstatněné využití v pórobetonové technologii. Jeho příměsí může docházet v pórobetonu k dokonalejším reakcím v systému  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , respektive  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

### **Škvára**

Mechanické vlastnosti vzorků vyrobených z vápna a škváry vykazovaly nárůst v čase i teplotě autoklávování až do 8 hodin při 190 °C. Při 16 hodinách došlo k ustálení hodnot pevností v tlaku. Byl zaznamenán výrazný rozdíl pevností v tlaku mezi vzorky s poměrem C/S 0,73 a 1,0, kdy vzorky s vyšším poměrem dosahovaly v čase jen pozvolného nárůstu pevností. Objemová hmotnost se pohybovala v nejvyšších hodnotách z použitých surovin.

Co se týče vlivu škváry na mikrostrukturu a morfologii CSH fází, byl detekován tobermorit v poměrně vysokých intenzitách a to i při krátkých časech autoklávování a nízké teplotě. To je dáno obsahem skelné fáze ve škváře a obsahem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Nejvhodnější teplotou a délkou autoklávování pro vzorky se škvárou bylo stanoveno 190 °C a 8 hodin. Molární poměr C/S při kterém současně za již zmíněných hydrotermálních podmínek, vykázaly vzorky nejvyšší pevnosti, byl C/S 0,73.

Škvára by neměla mít negativní vliv na mechanickou pevnost pórobetonu, ale pravděpodobně by ani nijak zvlášť její příměs nepřispěla k navýšení pevností. Dokonce může mít příměs škváry za následek zvýšení objemových hmotností pórobetonu, což ale není prokazatelné.

## **Sklo**

Studiemi se ukázalo, že vzorky z mletého obalového skla vystupovaly z řady ostatních vzorků pozitivním směrem. Vysoká čistota suroviny a amorfnní forma SiO<sub>2</sub> obsaženém ve skle, měla za následek dosažení vysokých pevností v tlaku. Dále vzorky obsahovaly pouze tobermorit a portlandit jako hlavní minerály. Teplota 170 °C a krátká doba autoklávování nebyla ale ještě dostačující pro tvorbu tobermoritu, jak tomu bylo například u fluidního popílku. Dokonce se u vzorků se sklem, jako téměř u jediných, vyskytla tendence výrazného poklesu pevností při 16 hodinách, a to o celých 40 % u vzorku s poměrem C/S 0,73.

Z uvedených faktů vyplývá, že částečná náhrada křemičitého písku mletým skelným recyklátem v technologii pórobetonu, by mohla navýšit mechanické pevnosti. Vzhledem k vyšší sypné hmotnosti mletého skla, by mohlo dojít i k navýšení objemových hmotností pórobetonu, což není žádoucí. Proto je otázkou, o jak velkou náhradu by se mělo jednat.

Nejvhodnějšími podmínkami pro pórobeton z mletého skelného recyklátu, při kterých bylo dosaženo nejvyšších pevností v tlaku, je molární poměr C/S 0,73 a teplota autoklávování 190 °C s výdrží 8 hodin. Tyto podmínky byly zároveň ideální pro tvorbu tobermoritu, zvláště pak v přítomnosti hliníku.

Jak již bylo zmíněno výše, u křemičitých surovin má význam i jejich zrnitost. A zvlášť u mletého skla se musí tyto parametry definovat a kontrolovat. Pokud budou zrna skla větší než 300 µm, hrozí vysoké riziko objemových změn vlivem alkalickokřemičité reakce.

## **Zeolit**

Tento materiál byl zahrnut v rámci výzkumu i alternativních zdrojů křemičité složky, nejenom recyklovaných odpadních látek. Předpokládá se, že díky vysokému obsahu amorfnní fáze SiO<sub>2</sub> vázaného v hlinitokřemičitanech, které zeolit obsahuje, by měl být zeolit vhodnou alternativní surovinou pro výrobu pórobetonu, nebo alespoň jako náhrada v malých dávkách. Podle výsledků zkoušek mechanických vlastností, byl zeolit zařazen na poslední místo ze všech použitých surovin. Dosahoval minimálních pevností v tlaku. Na druhou stranu také jeho objemová hmotnost byla poměrně nízká, což by se dalo chápat jako přínosné. Nicméně, dle XRD analýzy nedocházelo k takovým reakcím, aby byla tvorba tobermoritu dostatečná, což jde ruku v ruce s nízkými hodnotami

pevností. Bylo by dobré také zmínit pórovou strukturu vzorků. U vzorků se zeolitem byla průměrná velikost pórů nejmenší v porovnání s ostatními vzorky. Otázkou zůstává, zda by byla struktura podobná i v případě jen částečné náhrady křemičitého písku zeolitem.

Bylo zhodnoceno, že pro pórobeton vyrobený se zeolitu je nejvhodnější režim autoklávování 190 °C po dobu 16 hodin. Jako ideální poměr C/S byl vybrán C/S 0,73. Tyto podmínky vycházejí z nejvyšších pevností v tlaku a zároveň z podmínek, při kterých došlo k tvorbě tobermoritu, ačkoliv jeho intenzita byla velmi nízká.

## 7.4 VLIV HLINÍKOVÉHO PRÁŠKU

Dle poznatků z literatury [21] se předpokládá, že přídavek hliníkového prášku by mohl mít pozitivní vliv na mikrostrukturu autoklávovaného pórobetonu. A to tak, že by katalyzoval tvorbu tobermoritu, především u vzorků s křemičitými surovinami, které obsahovaly jen minimální, nebo žádné množství  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Co se týče vlivu přídavku hliníku na vzorek s křemičitým pískem, zde došlo k zaznamenanému vlivu až při 16 hodinách a 190 °C. Tuto skutečnost si lze vysvětlit tak, že krystalická zrna křemene, jinak špatně reaktivní, nejsou ani po rozpouštění podporována ve vyšší tvorbu tobermoritu. Příčinou zvětšení intenzity detekovaného tobermoritu je tak pravděpodobně přítomnost pórů, které byly vytvořeny v rámci reakce nakypření.

Je zajímavé, že ve vzorcích s vysokoteplotním popílkem a škvárou měl přídavek hliníkového prášku vliv na tvorbu portlanditu. V obou případech byl detekován při 4 hodinách autoklávování ve větším množství. Naopak během 8 a 16 hodin došlo k jeho vstřebání. Důvod této skutečnosti není znám. Výrazný vliv na tvorbu tobermoritu zde zaznamenaný nebyl.

Největší vliv přídavku hliníku byl zaznamenan u vzorků s mletým sklem. Zde došlo dle předpokladu k viditelnému posunu intenzity písku tobermoritu, a to již při 4 hodinách autoklávování při teplotě 190 °C. Intenzita pak narůstala s časem autoklávování, což je jev, který naznačuje, že byla tvorba podpořena samotným hliníkem, a nejen přítomností pórů.

## 7.5 SHRNUÍ

U ověřovaných křemičitých surovin bylo v rámci zvolené metodiky a podmínek laboratorních experimentů dosaženo relativně příznivých výsledků s použitím **obalového skla**. A to jak z hlediska dosažených mechanických vlastností i vlivu na mikrostrukturu pórobetonu. Z provedených experimentů jednoznačně vystupovalo z řady svými vyššími hodnotami pevností v tlaku. Jeho čistota a reaktivita umožnila tvorbu tobermoritu v morfologické podobě jak lístečků, tak hlavně dlouhých tenkých vláken. I když nebyl tobermorit detekován tak intenzivně, jako u jiných surovin, přídavek hliníkového prášku měl významný vliv na zvýšení krystalinity obsaženého

tobermoritu. Dál vzorky z mletého skla obsahovaly jen amorfni fázi a portlandit. Pokud by byla část křemičitého písku v pórobetonu nahrazena mletým sklem, můžeme díky tomu, že sklo umožňuje tvorbu jen CSH fází, sledovat vliv na mikrostrukturu pórobetonu, aniž by do celé studie vstupovaly neznámé faktory. Avšak je třeba dbát na podmínky hydrotermálních reakcí. Autoklávování při teplotě 190 °C by nemělo překročit 8 hodin výdrže. Jak již bylo řečeno, při delším čase autoklávování vzorky ze skla ztrácely na pevnosti.

Další křemičitá surovina, která vykázala pozitivní výsledky z hlediska mikrostruktury, je **vysokoteplotní popílek**. Vzorky vyrobené z vysokoteplotního popílku obsahovaly vysoce krystalický tobermorit v podobě dlouhých vláken. Vysokoteplotní popílek obsahoval vysoké množství  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , čímž nastalo urychlení tvorby tobermoritu, který byl detekován již při 170 °C a 4 hodinách.

Podobný vliv na mikrostrukturu, jako měl vysokoteplotní popílek, vykázala také **škvára**. I zde byl detekován tobermorit v podobě nanovláken. Pevnosti v tlaku vzorků vyrobených ze škváry pak narůstaly s rostoucí délkou hydrotermální výdrže, až dosahovaly při 16 hodinách výdrže a teplotě 190 °C hodnot referenčního pískového pórobetonu. Jako velké negativum je vnímána vysoká objemová hmotnost vyrobených těles. Dále testovaná škvára pochází ze skládky již zavřené tepelné elektrárny Oslavany, a tak jsou její zdroje do budoucna omezené.

Co se týče využití **fluidního popílku**, bylo ověřeno, že vysoká náhrada křemičitého písku (v případě této práce 100%), má negativní vliv na pevnost v tlaku pórobetonu. Současně vzorky z fluidního popílku vykazovaly nízké hodnoty objemových hmotností s porovnáním s referenčními vzorky. Pokud jde o mikrostrukturu,  $\text{SO}_3$  obsažený ve fluidním popílku zřejmě podpořil vznik tobermoritu již při hydrotermální výdrži 4 hodin a teplotě 170 °C. Fluidní popílek má dle výsledků tedy využití v technologii pórobetonu zejména pro snížení objemové hmotnosti výsledných výrobků, ale s důrazem na nízké hodnoty podílu náhrady za křemičitý písek.

Z výsledků zkoušek vyplývá, že potenciální využití **zeolitu** jako náhrada křemičitého písku se neprokázalo. Vzorky vyrobené ze zeolitu vykazovaly po stránce mechanických vlastností nízké hodnoty pevností v tlaku, a co se týče mikrostruktury, obsah tobermoritu byl zaznamenán v malých intenzitách.

### 7.5.1 Návrh surovinového složení výsledného pórobetonu

Na základě studiu mikrostruktury syntetizovaných CSH fází s použitím druhotných surovin, a na základě mechanických vlastností vzorků pórobetonu, byly vybrány pro každou ověřovanou druhotnou surovinu ideální technologické podmínky a molární poměr C/S, při kterých dosahovaly vzorky nejvyšší kvalitativní parametry. Tyto podmínky se v mnoha ohledech shodují, zejména pak v teplotě autoklávování a molárním poměru C/S.



**Tabulka 7.1 Parametry jednotlivých vzorků vyrobených z křemičitých složek, stanovených u vzorků s nejvyšší pevností v tlaku**

Surovina	C/S	Teplota autoklávování	Doba autoklávování
Písek	1,0	190 °C	8 hod
Fluidní popílek	0,73	170 °C	16 hod
Vysokoteplotní popílek	0,73	190 °C	16 hod
Škvára	0,73	190 °C	8 hod
Sklo	0,73	190 °C	8 hod
Zeolit	0,73	190 °C	16 hod

**Tabulka 7.2 Zastoupení základních minerálů ve vybraných vzorcích zvedených v Tabulka 7.1**

Surovina	Tobermorit a vliv Al	Portlandit	Křemen	Amorfní fáze
Písek	+	0	+	+++++
Fluidní popílek	++	0	-	+++++
Vysokoteplotní popílek	+++++	-1	-	+++++
Škvára	+++++	0	++	+++++
Sklo	+++	+3	+++	+++++
Zeolit	+++	0	-	+++++

Pozn.1: Stupnice zastoupení minerálu ve vzorku kdy

-	žádné;
+	velmi malé;
++	malé;
+++	střední;
++++	vysoké;
+++++	velmi vysoké

Pozn.2: Vliv hliníku na tobermorit

0	žádný vliv
-1	velmi malé snížení intenzity
+3	vysoké zvýšení intenzity

Ve výše uvedených tabulkách je obsažen souhrn ideálních podmínek autoklávování pro dané suroviny, také je uveden molární poměr C/S. Pro tytéž vzorky je pak uvedeno zastoupení základních minerálů, jako tobermoritu, portlanditu, křemene a amorfní fáze. Dále je číselně zhodnocen vliv přidaného hliníkového prášku na tvorbu tobermoritu.

### Výsledné surovinové složení

Na základě experimentů a vyhodnocení, byla vybrána reprezentativní receptura a surovina, která vykazovala nejlepší vlastnosti a receptura alternativní. Molární poměr C/S pozůstává na 0,73 pro obě uvedené receptury. Jako nejvhodnější surovina pro výslednou recepturu byl vyhodnocen vysokoteplotní popílek.

**Tabulka 7.3 Návrh receptury s využitím vysokoteplotního popílku**

Surovina	Poměr surovin [%]	Režim autoklávování
Vápno	20,9	190 °C – 16 hod
Vysokoteplotní popílek	74,1	
Síran	5,0	
Hliníkový prášek	0,1	

**Tabulka 7.4 Návrh alternativní receptury s využitím mletého skla**

Surovina	Poměr surovin [%]	Režim autoklávování
Vápno	33,8	190 °C – 8 hod
Sklo	61,2	
Síran	5,0	
Hliníkový prášek	0,1	

Dále z práce vyplynulo, že i skelný recyklát má vysoký potenciál. Ale je nutné brát v úvahu také ekonomické hledisko. Produkce skelného recyklátu v dnešní době není zatím taková, aby byla pokryta spotřeba mletého skla ve výrobě pórobetonu. Ale bylo by možné uvažovat o příměsi, nebo náhradě písku v nízkých dávkách, pro zvýšení pevnosti výrobků. Sklo by dle tohoto výzkumu mohlo podporovat tvorbu tobermoritu, díky přidavku hliníkového prášku a podstatně zvýšit mechanické pevnosti. Nevýhodou není jen nedostatek tohoto materiálu, ale také finanční náklady spojené s tím, že se musí skelný recyklát z velmi hrubé frakce v podobě střepů nejprve rozdrtit na drobnější frakci, a posléze mlet.

Naproti tomu některé vysokoteplotní popílky mají měrný povrch podobný, jako používaný písek. Jiné potřebují jen krátkou dobu mletí. Záleží, ze kterého odlučovače dané tepelné elektrárny je popílek filtrován. Dále vysokoteplotní popílek vykázal největší přínos na tvorbu tobermoritu. Ekonomické hledisko a dostupnost materiálu bylo hlavním důvodem výběru vysokoteplotního popílku pro návrh výsledné receptury.

Další surovinou, která vykazovala poměrně vysoké hodnoty pevnosti v tlaku, je škvára. Ovšem vykazovala vysoké objemové hmotnosti, a tak je zapotřebí její dávky držet v nízkých poměrech ke křemičité složce. Pro snížení objemové hmotnosti a urychlení krystalizace tobermoritu by mohl být použit fluidní popílek.

V praxi se používá surovinové složení s nižším molárním poměrem C/S, který se může pohybovat dokonce kolem 0,3. To je z důvodu zastoupení části křemičité složky jako nereaktivní plnivo.

Režim autoklávování byl vybrán 190 °C a délka výdrže 16 hodin. Tlak při této teplotě by měl dosahovat 1,3 MPa. Tento režim vychází ze vzorků vyrobených čistě s vápna a popílku, a tudíž by bylo zapotřebí ověřit, zda by pórobeton dosahoval dostatečných pevností již při kratší hydrotermální výdrži.

## ZÁVĚR

Cílem diplomové práce byla studie mikrostruktury autoklávovaného pórobetonu vyrobeného z vybraných druhotných surovin. Byl sledován vliv dílčích surovin na vznik CSH fází, hlavně tobermoritu, které jsou nositeli pevnosti v pórobetonu. Hlavním cílem pak bylo navrhnout výslednou surovinovou směs pískového pórobetonu.

V první řadě byly definovány základní charakteristické vlastnosti jednotlivých křemičitých surovin, jako je chemické složení, měrná hmotnost, měrný povrch a nasákavost. Na základě chemického složení pak mohly být navrženy jednotlivé receptury. Vždy byla použita 100% náhrada křemičitého písku alternativní surovinou tak, aby bylo možno sledovat vliv při co nejčistším složení. Proto bylo pokaždé použito jen nehasené vápno a křemičitá surovina. Poměry složek byly stanoveny tak, aby byl zachován molární poměr oxidů  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  0,73 a 1,0. Hydrotermální reakce syntézy CSH fází probíhala při šesti různých režimech autoklávování, a to při teplotách 170 a 190 °C s hydrotermální výdrží 4, 8 a 16 hodin.

Jedním z dílčích cílů bylo prokázat vliv jednotlivých surovin na mechanické vlastnosti vyrobených těles a následně je podrobit studiu mikrostruktury. Studie byla provedena pomocí XRD analýzy, podpořená snímky ze SEM analýzy. Zároveň byl sledován vliv režimu autoklávování na vlastnosti a mikrostrukturu. Z provedeného výzkumu vyplynulo, že nejperspektivnějším materiálem, v rámci mechanických vlastností, bylo mleté obalové sklo. Vzorky z vápna a mletého skla dosahovaly o 40 % vyšších pevností než vzorky z křemičitého písku. Navzdory tomu, zkoušky mikrostruktury neprokázaly přínosnost skla na mikrostrukturu v zásadní míře. Takový vliv měl naopak vysokoteplotní popílek. Analýza mikrostruktury ukázala, že u vzorků vyrobených z vysokoteplotního popílku, docházelo k tvorbě 11 Å tobermoritu v nejvyšších intenzitách. A to již při nízkých teplotách i času autoklávování. Podle snímků SEM analýzy se jednalo o krystaly tobermoritu ve formě dlouhých nanovláken. Hned druhou křemičitou surovinou charakteristickou obsahem tobermoritu ve vzorku, byla škvára. U vzorků se škváry i z vysokoteplotního popílku je tato vlastnost přikládána obsahu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kdy dochází k tvorbě Al-substituovaného tobermoritu.

Bylo zjištěno, že většina vzorků vyrobená z křemičitých surovin dosahovala nejlepších výsledků jak v mechanických vlastnostech, tak v mikrostruktuře, při teplotě 190 °C a hydrotermální výdrží 8, nebo 16 hodin. Výjimkou se zdá být fluidní popílek. Vzorky z něho vyrobené obsahovaly vyšší množství tobermoritu již při teplotě 170 °C.

Dalším cílem bylo ověření vlivu přidaného hliníkového prášku na mikrostrukturu a strukturu autoklávovaného pórobetonu. Zde byl zaznamenán nejvyšší vliv na vzorky vyrobené z mletého obalového skla, kde došlo k podpoření tvorby tobermoritu již při hydrotermální výdrží 4 hodin.

Závěrem celé práce byl návrh výsledné surovinové směsi pískového pórobetonu. Vzhledem k tomu, že se práce s ohledem na metodiku a na časové, materiální a přístrojově experimentální podmínky zabývala pouze 100% náhradou křemičitého

písku alternativní surovinou, nebyly ověřeny náhrady částečné, ze kterých by se dalo v návrhu výsledné směsi vycházet. Výsledky experimentů potvrdily jako optimální variantu – návrh receptury pórobetonu s vysokoteplotním popílkem. Návrh byl založen na vyhodnocení dílčích vlivů na mechanické vlastnosti a mikrostrukturu pórobetonu. Byla navržena receptura, která vychází z nejlépe hodnoceného surovinového složení z experimentální části s ohledem na ekonomické hledisko. Ve výsledném návrhu je použit vysokoteplotní popílek, zejména pro jeho největší přínosný vliv na tvorbu tobermoritu při zachování vysokých pevností v tlaku. Dalším parametrem výběru byla úprava surovin, kdy vysokoteplotní popílek nevyžaduje buď vůbec žádné, nebo jen krátkodobé mletí. Doba a teplota autoklávování byla navržena na základě režimů autoklávování, které byly použity v experimentální části.

Vysokoteplotní popílek byl zařazen do databáze ověřovaných surovin ještě v době, kdy byl získáván běžným způsobem. Dnes však díky denitrifikaci spalin, není využíván jako křemičitá složka pro výrobu pórobetonu. Proto je zapotřebí se v budoucnu věnovat výzkumu denitrifikovaných popílků a jejich opětovné využitelnosti v pórobetonové technologii, zejména jako částečné náhrady křemičitého písku.

Do budoucna by bylo vhodné ověřit také využití mletého obalového skla v různých náhradách. Vzhledem k tomu, že produkce skelného recyklátu by pravděpodobně nestačila k pokrytí výroby pórobetonu, bylo by dobré ověřit kombinace náhrad s vysokoteplotním popílkem, fluidním popílkem a popřípadě dalšími surovinami. Dále by bylo vhodné ověřit jiné skelné recykláty, jako je směsné sklo, či sklo tabulové. A v poslední řadě lze uvést na základě teoretické části této práce, že by se mohlo zdát jako zajímavý pro další výzkum využití slévárenských písků.

## Zdroje

### Použitá literatura

- [1] WALCZAK, Paweł, Paweł SZYMAŃSKI a Agnieszka RÓŻYCKA. Autoclaved Aerated Concrete based on Fly Ash in Density 350kg/m<sup>3</sup> as an Environmentally Friendly Material for Energy - Efficient Constructions. *Procedia Engineering* [online]. 2015, **122**, 39-46 [cit. 2017-12-19]. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.10.005. ISSN 18777058. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705815030945>
- [2] CHEN, Ying-Liang, Juu-En CHANG, Yi-Chieh LAI a Mei-In Melissa CHOU. A comprehensive study on the production of autoclaved aerated concrete: Effects of silica-lime-cement composition and autoclaving conditions. *Construction and Building Materials* [online]. 2017, **153**, 622-629 [cit. 2017-12-29]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.07.116. ISSN 09500618. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061817314617>
- [3] DROCHYTKA, Rostislav. *Pórobeton*. Brno: VUTIUM, 1999. ISBN 80-214-1476-6.
- [4] KURAMA, H., İ.B. TOPÇU a C. KARAKURT. Properties of the autoclaved aerated concrete produced from coal bottom ash. *Journal of Materials Processing Technology* [online]. 2009, **209**(2), 767-773 [cit. 2017-11-08]. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2008.02.044. ISSN 09240136. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924013608001908>
- [5] NARAYANAN, N a K RAMAMURTHY. Microstructural investigations on aerated concrete. *Cement and Concrete Research* [online]. 2000, **30**(3), 457-464 [cit. 2017-11-15]. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00199-X. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888460000199X>
- [6] ZOU, Jingjing, Chunbin GUO, Yinshan JIANG, Cundi WEI a Fangfei LI. Structure, morphology and mechanism research on synthesizing xonotlite fiber from acid-extracting residues of coal fly ash and carbide slag. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2016, **172**, 121-128 [cit. 2017-12-16]. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.01.050. ISSN 02540584. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058416300505>
- [7] PŘÍRUČKA TECHNOLOGA - BETON: suroviny, výroba, vlastnosti. 1. Heidelbergcement.group, 2010.
- [8] CHEN, Xuemei, Jianming GAO, Yun YAN a Yuanzheng LIU. Investigation of expansion properties of cement paste with circulating fluidized bed fly ash. *Construction and Building Materials* [online]. 2017, **157**, 1154-1162 [cit. 2017-12-21]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.08.159. ISSN 09500618. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061817317701>
- [9] SMARZEWSKI, Piotr a Danuta BARNAT-HUNEK. Mechanical and durability related properties of high performance concrete made with coal cinder and waste foundry sand. *Construction and Building Materials* [online]. 2016, **121**, 9-17 [cit. 2017-12-29]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.05.148. ISSN 09500618. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061816308911>
- [10] LEE, Hyeongi, Asad HANIF, Muhammad USMAN, Jongsung SIM a Hongseob OH. Performance evaluation of concrete incorporating glass powder and glass

- sludge wastes as supplementary cementing material. *Journal of Cleaner Production*[online]. 2018, **170**, 683-693 [cit. 2017-12-19]. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.09.133. ISSN 09596526. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652617320139>
- [11] ZHENG, Keren. Pozzolan reaction of glass powder and its role in controlling alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2016, **67**, 30-38 [cit. 2017-12-19]. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2015.12.008. ISSN 09589465. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946515300640>
- [12] HELA, Rudolf. *Technologie betonu II: Studijní opory pro studijní programy s kombinovanou formou studia*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, fakulta stavební, 2007.
- [13] KOPECKÝ, F. Možnosti využití odpadních slévárenských písků. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 75s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
- [14] SARKAR, Ritwik, Swapan Kumar DAS, Pradip Kumar MANDAL a Himadri Shekhar MAITI. Phase and microstructure evolution during hydrothermal solidification of clay-quartz mixture with marble dust source of reactive lime. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2006, 26(3), 297-304 [cit. 2017-12-28]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.11.006. ISSN 09552219. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221904005266>
- [15] HARTMANN, Andrea. *Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten und zur Morphologie von 11 Å Tobermorit in Abhängigkeit von der Reaktivität der Kieselsäurequelle und dem Ionenbestand der Hydrothermallösung*. 2004. Disertační práce. Fachbereich Geowissenschaften und Geographie der Universität Hannover. Vedoucí práce Prof. Dr. J.-Ch. Buhl.
- [16] L'HÔPITAL, E., B. LOTHENBACH, D.A. KULIK a K. SCRIVENER. Influence of calcium to silica ratio on aluminium uptake in calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research* [online]. 2016, **85**, 111-121 [cit. 2017-12-16]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2016.01.014. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888461630309X>
- [17] GUO, Xiaolu, Fanjie MENG a Huisheng SHI. Microstructure and characterization of hydrothermal synthesis of Al-substituted tobermorite. *Construction and Building Materials* [online]. 2017, **133**, 253-260 [cit. 2017-12-19]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.12.059. ISSN 09500618. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095006181631978X>
- [18] HONG, S.-Y. a F.P. GLASSER. Phase relations in the CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to 200 °C at saturated steam pressure. *Cement and Concrete Research* [online]. 2004, **34**(9), 1529-1534 [cit. 2018-01-01]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2003.08.009. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884603002874>
- [19] RIOS, C, C WILLIAMS a M FULLEN. Hydrothermal synthesis of hydrogarnet and tobermorite at 175 °C from kaolinite and metakaolinite in the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system: A comparative study. *Applied Clay Science* [online]. 2009, 43(2), 228-237 [cit. 2017-12-28]. DOI: 10.1016/j.clay.2008.09.014. ISSN

01691317. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131708002214>
- [20] ABO-EL-EINEN, S.A., N.A. GABR a R.Sh. MIKHAIL. Morphology and microstructure of autoclaved clinker and slag-lime pastes in presence and in absence of silica sand. *Cement and Concrete Research* [online]. 1977, **7**(3), 231-238 [cit. 2017-12-02]. DOI: 10.1016/0008-8846(77)90084-9. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0008884677900849>
- [21] WANG, Shuping, Xiaoqin PENG, Luping TANG, Lu ZENG a Cong LAN. Influence of inorganic admixtures on the 11Å-tobermorite formation prepared from steel slags: XRD and FTIR analysis. *Construction and Building Materials* [online]. 2014, **60**, 42-47 [cit. 2017-12-19]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.03.002. ISSN 09500618. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061814002475>
- [22] YOUSSEF, H., D. IBRAHIM, S. KOMARNENI a K.J.D. MACKENZIE. Synthesis of 11Å Al-substituted tobermorite from trachyte rock by hydrothermal treatment. *Ceramics International* [online]. 2010, **36**(1), 203-209 [cit. 2017-12-29]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.07.004. ISSN 02728842. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884209003046>
- [23] L'HÔPITAL, E., B. LOTHENBACH, K. SCRIVENER a D.A. KULIK. Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H). *Cement and Concrete Research* [online]. 2016, **85**, 122-136 [cit. 2018-01-01]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2016.03.009. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884616303088>
- [24] KONUKLU, Yeliz a Orkun ERSOY. Fabrication and characterization of form-stable phase change material/xonotlite microcomposites. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2017, **168**, 130-135 [cit. 2017-12-16]. DOI: 10.1016/j.solmat.2017.04.019. ISSN 09270248. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024817301794>
- [25] AFFANDI, Marwan, Normahira MAMAT, Siti Nurul Aqmariah Mohd KANAFIAH a Nurul Syahirah KHALID. Simplified Equations for Saturated Steam Properties for Simulation Purpose. *Procedia Engineering* [online]. 2013, **53**, 722-726 [cit. 2017-12-29]. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.02.095. ISSN 18777058. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705813002142>
- [26] APPA, H., D.A. DEGLON a C.J. MEYER. Numerical modelling of mass transfer in an autoclave. *Hydrometallurgy* [online]. 2014, 147-148, 234-240 [cit. 2017-12-29]. DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.04.014. ISSN 0304386x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X14000942>
- [27] WEBER, Tobias A., Jan-Christoph ARENT, Lukas MÜNCH, Miro DUHOVIC a Johannes M. BALVERS. A fast method for the generation of boundary conditions for thermal autoclave simulation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2016, **88**, 216-225 [cit. 2017-12-29]. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.05.036. ISSN 1359835x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X16301749>
- [28] Bc. Ján Fleischhacker Vliv technologie výroby popílkového pórobetonu na vznik tobermoritických fází. Brno, 2016. 103 s. Diplomová práce. Vysoké učení

technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců.  
Vedoucí práce prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA.

- [29] KOPECKÁ, Jitka. *Elektronová mikroskopie: Laboratoř charakterizace nano a mikrosystémů*. Praha: Fakulta chemicko-inženýrská, VŠCHT Praha.

### **Použité internetové zdroje**

- [30] *Odpady online: Produkce popílku* [online]. [cit. 2017-12-21]. Dostupné z: <http://odpady-online.cz/produkce-popilku/>
- [31] *Sklo: Geologie, VŠB* [online]. [cit. 2017-01-07]. Dostupné z: <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/sklo.html>
- [32] *Ministerstvo průmyslu a obchodu: Politika druhotných surovin České republiky schválená vládou ČR dne 15.9.2014* [online]. [cit. 2017-12-21]. Dostupné z: <https://www.mpo.cz/dokument153352.html>
- [33] AccuPyc-II-1340. *Micromeritics* [online]. [cit. 2017-12-08]. Dostupné z: <http://www.micromeritics.com/Product-Showcase/AccuPyc-II-1340.aspx>
- [34] *Empyrean: Panalytical* [online]. [cit. 2017-12-23]. Dostupné z: <http://www.panalytical.com/Empyrean/Configurations.htm>
- [35] Teflon lined hydrothermal synthesis autoclave reactor. *TEFIC BIOTECH CO., LIMITED* [online]. [cit. 2018-01-07]. Dostupné z: <http://www.teficbiotech.com/laboratory-reactors/hydrothermal-synthesis-reactor/25ml-500ml-ppl-lined-hydrothermal-synthesis.html>
- [36] *Mineralienatlas: Lexikon* [online]. [cit. 2018-01-07]. Dostupné z: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/Kapitel/Mineralkunde>
- [37] *Mineralogy Database* [online]. [cit. 2018-01-07]. Dostupné z: <http://webmineral.com/>
- [38] *Stanovení vlastností a výběr materiálů pro výrobu pórobetonu: Ústav technologie stavebních hmot a dílců, fakulta stavební, VUT Brno* [online]. [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: <http://thd.fce.vutbr.cz/bakalar>

### **Použité právní normy a předpisy**

- [N1] ČSN EN 459-1: *Stavební vápno - Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody*. CEN, 2015.
- [N2] ČSN EN 459-2: *Stavební vápno - Část 2: Zkušební metody*. CEN, 2002.
- [N3] ČSN EN 196-1: *Metody zkoušení cementu – Část 6: Stanovení jemnosti mletí*. CEN, 2010.
- [N4] ČSN EN 12390-7: *Zkoušení ztvrdlého betonu – Část 7: Objemová hmotnost ztvrdlého betonu*. CEN, 2009.
- [N5] ČSN EN 15617-1: *Mletá granulovaná vysokopecní struska pro použití do betonu, malty a injektážní malty - Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody*. Český normalizační institut, 2006.



## Seznam obrázků

Obrázek 3.1 Struktura vrstvy křemen/vápno při hydrotermální reakci pod a nad 180 °C [15] .....	21
Obrázek 3.2 Diagram CSH fází v závislosti na poměru C/S a na teplotě [15] .....	21
Obrázek 3.3 Struktura 11 Å tobermoritu [15].....	23
Obrázek 3.4 Schéma struktury CASH [23] .....	24
Obrázek 3.5 Schématické znázornění rozdílné struktury tobermoritu a xonotlitu [6]....	25
Obrázek 4.1 AccuPyc II 1340 Pycnometer [30] .....	35
Obrázek 4.2 ZEB MAXAM PC Blain Star.....	35
Obrázek 4.3 Malvern Mastersizer 2000.....	36
Obrázek 5.1 Ukázka zkušebních těles vyrobených z vápna a fluidního popílku. Světlejší barva těles vlevo je způsobena vyšším obsahem vápna, kdy byla tělesa vyrobena s poměrem C/S 1,00. ....	42
Obrázek 5.2 Schéma autoklávovací kapsle. [35] .....	42
Obrázek 5.3 Pohled do autoklávovací kapsle .....	43
Obrázek 5.4 TESCAN MIRA3 XMU.....	47
Obrázek 5.5 Empyrean Panalitcal.[34] .....	48
Obrázek 5.6 SEM snímky vzorku připraveného z vápna a písku s poměrem C/S 1,0, autoklávovaného při teplotě 190 °C po dobu 8 hod. ....	52
Obrázek 5.7 SEM snímky vzorku připraveného z vápna a fluidního popílku s poměrem C/S 0,73 autoklávovaného při teplotě 170°C po dobu 16 hod. ....	55
Obrázek 5.8 SEM snímky vzorku připraveného z vápna a fluidního popílku s poměrem C/S 0,73 autoklávovaného při teplotě 190°C po dobu 16 hod. ....	58
Obrázek 5.9 SEM snímky vzorku připraveného z vápna a škváry s poměrem C/S 0,73 autoklávovaného při teplotě 190°C po dobu 8 hod. ....	61
Obrázek 5.10 SEM snímky vzorku připraveného z vápna a skla s poměrem C/S 0,73 autoklávovaného při teplotě 190 °C po dobu 8 hod. ....	64
Obrázek 5.11 SEM snímky vzorku připraveného z vápna a zeolitu s poměrem C/S 0,73 autoklávovaného při teplotě 170°C po dobu 16 hod. ....	67
Obrázek 6.1 Ukázka vzorků připraveného z vápna, fluidního popílku a hliníku, použitý poměr C/S 1,0.....	70

Obrázek 6.2 Struktura vzorku vyrobeného z vápna a písku s přídavkem hliníku. ....	77
Obrázek 6.3 Struktura vzorku vyrobeného z vápna a fluidního popílku s přídavkem hliníku.....	77
Obrázek 6.4 Struktura vzorku vyrobeného z vápna, vysokoteplotního popílku a hliníku. ....	78
Obrázek 6.5 Struktura vzorku vyrobeného z vápna, škváry a hliníku. ....	78
Obrázek 6.6 Struktura vzorku vyrobeného z vápna, mletého skla a hliníku. ....	79
Obrázek 6.7 Struktura vzorku vyrobeného z vápna, zeolitu a hliníku.....	79

## Seznam tabulek

Tabulka 3.1 Nejdůležitější fáze vyskytující se v sloučeninách křemene a vápna [15]...	20
Tabulka 3.2 Hodnoty konstant a až e pro výpočet nasyceného tlaku páry [25] .....	26
Tabulka 3.3 Hodnoty konstant a až e pro výpočet nasycené teploty páry [25] .....	26
Tabulka 4.1 Chemické složení vstupních surovin .....	37
Tabulka 4.2 Základní charakteristiky vstupních křemičitých surovin.....	39
Tabulka 5.1 Molární hmotnosti výchozích látek .....	40
Tabulka 5.2 Použité receptury pro přípravu zkušebních těles. ....	41
Tabulka 6.1 Použité receptury pro přípravu zkušebních těles s přídavkem hliníku .....	69
Tabulka 7.1 Parametry jednotlivých vzorků vyrobených z křemičitých složek, stanovených u vzorků s nejvyšší pevností v tlaku.....	89
Tabulka 7.2 Zastoupení základních minerálů ve vybraných vzorcích zvedených v Tabulka 7.1 .....	89
Tabulka 7.3 Návrh receptury s využitím vysokoteplotního popílku .....	90
Tabulka 7.4 Návrh alternativní receptury s využitím mletého skla.....	90

## Seznam grafů

Graf 4.1 Reaktivita vápna .....	37
Graf 4.2 Distribuce velikosti částic křemičitých surovin .....	38
Graf 4.3 Křivka zrnitosti křemičitých surovin.....	38

Graf 4.4 Nasákavost křemičitých materiálů .....	39
Graf 5.1 Ukázka průběhu autoklávování při teplotě 170 °C po dobu výdrže 8 hod.....	43
Graf 5.2 Vypočtený průběh tlaku páry během autoklávování při teplotě 170 °C po dobu výdrže 8 hod. ....	43
Graf 5.3 Souhrnný graf objemových hmotností zkušebních těles vyrobených s poměrem oxidů C/S 0,73 a 1,0, autoklávovaných při teplotě 170 a 190 °C v časech 4, 8 a 16 hodin. ....	45
Graf 5.4 Souhrnný graf pevností v tlaku zkušebních těles vyrobených s poměrem oxidů C/S 0,73 a 1,0, autoklávovaných při teplotě 170 a 190 °C v časech 4, 8 a 16 hodin. ....	46
Graf 5.5 Vápno s pískem - závislost objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku na délce a teplotě autoklávování.....	49
Graf 5.6 Vápno s fluidním popílkem - závislost objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku na délce a teplotě autoklávování.....	52
Graf 5.7 Vápno s vysokoteplotním popílkem - závislost objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku na délce a teplotě autoklávování.....	55
Graf 5.8 Vápno se škvárou - závislost objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku na délce a teplotě autoklávování.....	58
Graf 5.9 Vápno se sklem - závislost objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku na délce a teplotě autoklávování.....	61
Graf 5.10 Vápno se zeolitem - závislost objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku na délce a teplotě autoklávování.....	64

## Seznam XRD

XRD 5.1 Vápno + písek s molárním poměrem C/S 0,73 a 1,00 s teplotou autoklávování 170 °C v časech 4, 8 a 16 hodin. ....	50
XRD 5.2 Písek s poměrem C/S 0,73 a 1,00 s teplotou autoklávování 190 °C v časech 4, 8 a 16 hodin. ....	51
XRD 5.3 Fluidní popílek s molárním poměrem C/S 0,73 a 1,00 s teplotou autoklávování 170 °C v časech 4, 8 a 16 hodin. ....	53
XRD 5.4 Fluidní popílek s poměrem C/S 0,73 a 1,00 s teplotou autoklávování 190 °C v časech 4, 8 a 16 hodin.....	54

XRD 5.5 Vysokoteplotní popílek s poměrem C/S 0,73 a 1,00 s teplotou autoklávování 170 °C v časech 4, 8 a 16 hodin. ....	56
XRD 5.6 Vysokoteplotní popílek s poměrem C/S 0,73 a 1,00 s teplotou autoklávování 190 °C v časech 4,8 a 16 hodin. ....	57
XRD 5.7 Škvára s poměrem C/S 0,73 a 1,00 s teplotou autoklávování 170 °C v časech 4,8 a 16 hodin .....	59
XRD 5.8 Škvára s poměrem C/S 0,73 a 1,00 s teplotou autoklávování 190 °C v časech 4, 8 a 16 hodin .....	60
XRD 5.9 Sklo s poměrem C/S 0,73 a 1,00 s teplotou autoklávování 170 °C v časech 4,8 a 16 hodin .....	62
XRD 5.10 Sklo s poměrem C/S 0,73 a 1,00 s teplotou autoklávování 190 °C v časech 4,8 a 16 hodin .....	63
XRD 5.11 Zeolit s poměrem C/S 0,73 a 1,00 s teplotou autoklávování 170 °C v časech 4,8 a 16 hodin .....	65
XRD 5.12 Zeolit s poměrem C/S 0,73 a 1,00 s teplotou autoklávování 190 °C v časech 4, 8 a 16 hodin .....	66
XRD 6.1 Vápno s pískem vlevo bez hliníku, vpravo s přídavkem hliníku, s poměrem C/S 1,00 a teplotou autoklávování 190 °C v časech 4,8 a 16 hodin.....	71
XRD 6.2 Vápno s fluidním popílkem vlevo bez hliníku, vpravo s přídavkem hliníku, s poměrem C/S 0,73 a teplotou autoklávování 170 °C v časech 4, 8 a 16 hodin.....	72
XRD 6.3 Vápno s vysokoteplotním popílkem vlevo bez hliníku, vpravo s přídavkem hliníku, s poměrem C/S 0,73 a teplotou autoklávování 190 °C v časech 4, 8 a 16 hodin .....	73
XRD 6.4 Vápno se škvárou vlevo bez hliníku, vpravo s přídavkem hliníku, s poměrem C/S 0,73 a teplotou autoklávování 190 °C v časech 4, 8 a 16 hodin.....	74
XRD 6.5 Vápno se sklem vlevo bez hliníku, vpravo s přídavkem hliníku, s poměrem C/S 0,73 a teplotou autoklávování 190 °C v časech 4, 8 a 16 hodin.....	75
XRD 6.6 Vápno se zeolitem vlevo bez hliníku, vpravo s přídavkem hliníku, s poměrem C/S 0,73 a teplotou autoklávování 190 °C v časech 4, 8 a 16 hodin.....	76

## Seznam zkratk a symbolů

C/S	Molární poměr CaO:SiO <sub>2</sub>
CH	Vápenný hydrát

CSH	Hydrát křemičitanu vápenatého
C <sub>2</sub> SH	Dikalciumpydroxysilikát
CASH	Hydrát hlinitokřemičitanu vápenatého
XRD	Rentgenová difrakční analýza (RTG)
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie